

Vysoká škola báňská — Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství



DISERTAČNÍ PRÁCE

**Zkoušení a hodnocení korozní odolnosti vybraných kovových
biomateriálů a jejich povrchové úpravy**

***Testing and Evaluation of Corrosion Resistance of Selected Metallic
Biomaterials and Surface Treatment***

Ing. Josef Hlinka

Studijní program: Materiálové vědy a inženýrství

Školitel: doc. Ing. Stanislav Lasek, Ph.D.

Prohlášení

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou disertační práci vypracoval samostatně a na základě uvedených literárních odkazů, které v práci řádně cituji.

V Ostravě, dne:

.....

Ing. Josef Hlinka

Poděkování:

Předně děkuji svému školiteli, doc. Ing. Stanislavu Laskovi, Ph.D., který mi po celou dobu studia předával osobní zkušenosti a byl mi vždy ochoten pomoci. Děkuji také všem kolegům na katedře Materiálového inženýrství, kteří mi ve výzkumu v rámci této práce pomáhali. Mé díky patří také vedoucím, kteří mě na zahraničních stážích „přijali za své“ a dovolili mi nahlédnout na studovanou problematiku z jiného úhlu, jedná se především o Elisu Mele, Ph.D., z Loughborough University, Nadimula Faisala, Ph.D. z Robert Gordon University a Terryho Lowa Ph.D. z Colorado School of Mines. Za pomoc při hodnocení antibakteriální aktivity děkuji Mgr. Kateřině Dědkové, Ph.D. resp. zaměstnancům laboratoře Agel v Ostravě-Vítkovicích.

V neposlední řadě bych rád také poděkoval celé mé rodině a také přítelkyni za jejich duševní podporu v průběhu celého studia.

Další poděkování patřím těmto projektům a jejich vedoucím, bez jejichž podpory by práce nemohla vzniknout:

SP2018/70 Studium souvislostí mezi technologií výroby a zpracováním pokročilých materiálů, jejich strukturními parametry a užitnými vlastnostmi;

SP2018/60 Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství;

LO1203 RMTVC – Program udržitelnosti;

RMTVC (registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/01.0040).

Anotace

Předložená dizertační práce je věnována studiu korozních, biologických a vybraných technologických vlastností kovových biomateriálů a jejich povrchových úprav. V rámci experimentální části byly hodnoceny čtyři typy kovových materiálů: slinované titanové slitiny s řízenou pórovitostí, austenitické korozivzdorné oceli, slitiny NiTi a titan komerční čistoty grade 4.

Korozní vlastnosti všech materiálů byly hodnoceny metodou potenciodynamické polarizace, elektrochemická impedanční spektroskopie umožnila stanovit elektrické vlastnosti povrchových vrstev, úhel smáčení byl měřen pomocí tzv. metody ležící kapky, odtrhová metoda umožnila kvantifikovat adhezní vazbu povrchových vrstev na substrát a obrazová analýza byla provedena především za použití metod skenovací elektronové a optické mikroskopie.

U titanových slitin s řízenou pórovitostí byl sledován vliv přídavku sacharózy jako pórotvorného média na výsledné korozní vlastnosti. Korozivzdorné oceli byly prověřovány především z hlediska chemických úprav a možnosti povlakování jejich povrchu. U slitiny NiTi byl sledován vliv deformace a tepelného zpracování na výsledné elektrochemické a korozní vlastnosti. Největší rozmach zažívají v oblasti medicíny v poslední době materiály na bázi titanu a jeho slitin. Tato práce mimo jiné reflektuje potřeby v oblasti medicíny a implantologie z hlediska progresivních kovových materiálů oboru a hodnotí možnosti elektrochemické úpravy povrchu titanu za cílem dosáhnout především výhodnějších biologických vlastností při zachování excelentních korozních vlastností tohoto druhu materiálu. V rámci práce byl prokázán vliv jednotlivých parametrů elektrochemické anodizace povrchu titanu na základní mechanické, elektrochemické, biologické, technologické a funkční vlastnosti a také charakter a topografii povrchu. Prokázán byl také vliv tepelného zpracování anodizovaných vzorků na strukturu povrchové vrstvy a její adhezi k substrátu. Vysoce porézní anodizovaný povrch byl sycen Amoxicilinem, následně byla pro takto upravený povrch prokázána kombinace dobré biokompatibility s vysokou mírou antibakteriální aktivity. Poslední kapitola této práce byla zaměřena na možnosti elektrochemického barvení titanu, které umožnilo vytvořit na studovaných površích širokou škálu barevných odstínů a zároveň došlo ke zlepšení sledovaných korozních vlastností.

Klíčová slova: Biomateriály, Koroze, Povrchové úpravy, Potenciodynamická polarizace, Titan, Korozivzdorná ocel, Anodizace, Pasivace, Biokompatibilita, Cytotoxicita

Annotation

Presented dissertation thesis is dedicated to research of corrosion, biological and selected technological properties of metallic biomaterials and their surface treatment. There were four types of biomaterials evaluated in this thesis: sintered titanium alloys with controlled porosity, austenitic stainless steels, NiTi alloy and commercial purity titanium of grade 4.

Corrosion properties of all material types were evaluated by potentiodynamic polarization method, electrochemical impedance spectroscopy was used for determination of electrical parameters of surface layers, contact angle was measured using sessile drop method, pull-out test was used for quantification of adhesion of surface layers and scanning electron resp. optical microscopy was used for image analysis of studied samples.

There was relation between volume of sacharose and corrosion properties studied very beginning of experimental part of the thesis. Stainless steels were tested regard to their chemical and electrochemical surface treatment. Dependence of deformation, heat treatment and corrosion properties of NiTi alloy was found and is discussed in this thesis. Titanium and its alloys become very popular field of implantology during last two decades. Main part of this thesis reflects requirements field of implantology connected with functionalization of titanium surfaces by chemical and electrochemical treatment. Main aim of this research was to improve biological properties while maintaining its high corrosion resistance. There was relation found between anodization parameters such as time or voltage and resulting mechanical, electrochemical, biological technological and functional properties of tested samples. Heat treatment of anodized surfaces resulted into crystallization and higher adhesion of oxide surface layer to substrate. Highly porous surface layer was saturated by solution of Amoxicillin, which resulted into highly biocompatible surface with significant antibacterial effect. Final part of this thesis is focused on electrochemical method of titanium surface colouring, which allowed to create various shades of colour and also improved corrosion properties.

Key words: Biomaterials, Corrosion, Surface treatments, Potentiodynamic polarization, Titanium, Stainless steel, Anodization, Passivation, Biocompatibility, Cytotoxicity

Obsah

TEORETICKÁ ČÁST

1	Úvod	1
2	Historie Biomateriálů.....	3
3	Rozdělení a základní typy biomateriálů	5
3.1	Polymerní biomateriály	5
3.2	Keramické biomateriály.....	6
3.3	Kompozitní biomateriály	7
3.4	Kovové biomateriály	8
4	Rozdělení a základní funkční vlastnosti vybraných kovových biomateriálů	9
4.1	Ušlechtilé kovy a jejich slitiny	9
4.2	Amalgámy.....	11
4.3	Slitiny na bázi tantalu a zirkonu	11
4.4	Biodegradabilní slitiny hořčíku	12
4.5	Kobaltové slitiny.....	14
4.6	Nitinoly	16
4.7	Korozivzdorné oceli.....	18
4.8	Titan a jeho slitiny	19
5	Degradační procesy biomateriálů	22
5.1	Opotřebení	22
5.2	Porušení vlivem přetížení a únavy materiálu.....	24
6	Koroze jako degradační mechanismus biomateriálů	25
6.1	Rovnoměrná koroze kovových biomateriálů	29
6.2	Lokální koroze vlivem mikrogalvanických článků	30
6.3	Korozní praskání pod napětím.....	31
6.4	Mezikrystalové korozní napadení.....	32

6.5	Bodová koroze (Pitting).....	33
6.6	Štěrbínová koroze	35
7	Povrchové úpravy kovových biomateriálů	37
7.1	Mechanické povrchové úpravy.....	38
7.2	Povlakování a povrchová iontová implantace	39
7.3	Chemické a elektrochemické úpravy povrchu.....	41

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

8	Metody a zařízení použité při hodnocení vlastností	45
8.1	Experimentální metody povrchové, strukturní a fázové analýzy	45
8.2	Hodnocení drsnosti a profilu povrchu	46
8.3	Hodnocení povrchových struktur pomocí nanoindentace	46
8.4	Měření přilnavosti povrchových vrstev	46
8.5	Hodnocení korozních a elektrochemických vlastností	48
8.6	Hodnocení úhlu smáčení povrchu a povrchové energie	57
8.7	Fotokolorometrie formou reflektometrie	58
8.8	Hodnocení biologických vlastností biomateriálů	59
9	Hodnocení korozní odolnosti slinovaných titanových vzorků s řízenou pórovitostí.....	62
10	Elektrochemické povrchové úpravy korozivzdorných ocelí a hodnocení takto upravených povrchů	68
10.1	Vliv pasivace na korozní vlastnosti oceli 1.4301 v roztoku chlornanu sodného.....	68
10.2	Hodnocení vlivu elektrochemické anodizace oceli 1.4404 na výsledné vlastnosti povrchu a vhodnost pro jeho další povlakování.....	74
11	Hodnocení vlivu deformace na korozní vlastnosti drátků z nitinolu.....	85
12	Hodnocení anodizovaných povrchů titanu	93

12.1	Vliv velikosti anodizačního potenciálu a tepelného zpracování na výsledné vlastnosti vrstvy	94
12.1.1	Vliv anodizačního potenciálu na velikost a rozložení útvarů na povrchu	95
12.1.2	Vliv velikosti anodizačního potenciálu na korozní a elektrochemické vlastnosti povrchu	97
12.1.3	Vliv anodizačního potenciálu na mechanické vlastnosti vrstvy.....	104
12.1.4	Vliv anodizačního potenciálu na smáčivost povrchu.....	106
12.2	Vliv délky anodizace na výslednou tloušťku vrstvy.....	112
12.3	Hodnocení struktury substrátu, chemického a fázového složení anodické vrstvy	117
12.4	Hodnocení adheze anodické vrstvy k substrátu odtrhovou metodou	121
12.5	Hodnocení biologických vlastností anodizované vrstvy	123
13	Hodnocení vybraných korozních a optických vlastností elektrochemicky barvených povrchů titanu	129
14	Závěr	135
	Seznam použité literatury.....	139
	Seznam vlastních publikací.....	163
	Účast na projektech	164
	Seznam tabulek	165
	Seznam obrázků	168
	Seznam použitých zkratk, jednotek a symbolů	173

1 ÚVOD

Slovo biomateriál je složeno ze dvou samostatných částí. Předpona „bio“ pochází z řeckého označení *bios* tedy život a samotný kořen slova „materiál“ má svůj základ v latinském výrazu *māteria*, který může být volně přeložen jako hmota nebo její část. Z filozofického hlediska se tedy jedná o živou hmotu případně hmotu, která sama život umožňuje. Autor se ztotožňuje spíše s druhým výrazem v pořadí, jelikož právě biologickým vlastnostem vybraných kovových materiálů ovlivňujících kvalitu života je věnována část této práce.

Se vzrůstající průměrnou délkou života roste i riziko selhání některé z tělních struktur. Bylo odhadnuto, že 7 – 8 % všech nákladů na zdravotnictví je využito na aplikaci stávajících a vývoj nových implantátů a technik jejich zavádění. V roce 1990 se dle odhadů jednalo o částku až 100 miliard USD ročně. Celosvětové statistiky z konce 20. století uvádějí až 10 milionů zaváděných „dlouhodobých“ aplikací z biomateriálů a 400 milionů „krátkodobých“ aplikací ročně [1].

Z hlediska materiálového inženýrství je primární a neoddiskutovatelnou vlastností tzv. biokompatibilita samotné aplikace s jejím okolím, nejčastěji pak s živým organismem. Byl nalezen vztah mezi koncentrací iontů některých prvků v organismu a jejich působením resp. vznikem onemocnění a poruch metabolismu. Pro pochopení mechanismu uvolňování těchto iontů je zapotřebí prozkoumat dynamiku a charakter chemických reakcí, které k tomuto jevu vedou. Klíčovou roli zde hrají především korozní mechanismy spojené s přenosem iontů a elektrického náboje. Stav a charakter povrchu aplikace vyrobené z biomateriálu do značné míry ovlivňuje jejích konečné vlastnosti a předurčuje ji k dalšímu využití.

Za účelem vytvoření charakteristické reakce organismu na působení daného materiálu se velmi často přistupuje k úpravám jeho volného povrchu. Nejčastěji se jedná o nanášení bioaktivních látek na bázi biogenních skel a keramiky, případně přímé povlakování organickými látkami. Nejnovějším trendem je přímá syntéza biologicky aktivních vrstev na povrchu za použití elektrochemických metod, kterým je částečně věnována i experimentální část této práce. Vhodným nastavením parametrů elektrochemického procesu lze vytvořit na povrchu aplikací pro implantologii struktury, které jinými procesy není možné získat. Charakter těchto vrstev lze jednoduše měnit vhodnou změnou nastavení parametrů celého procesu. Další nespornou výhodou je snížení časové náročnosti celého procesu úpravy, kdy je možné nejdříve na substrátech vytvořit anodické povlaky, následně pak ve stejném roztoku na jejich povrchu

syntetizovat bioaktivní částice. Mohou tak tedy vznikat povlaky kompozitního charakteru jedinečnými biologickými a mechanickými resp. korozními vlastnostmi.

Při studiu problematiky spojené s designem konkrétních výrobků je nutné využít poznatků z několika vědních oborů, především pak materiálového a povrchového inženýrství, koroze a medicíny resp. implantologie. Jen tak může být dosaženo komplexního řešení dané problematiky. Vývoj v oblasti biomateriálů umožňuje vytvářet stále pokročilejší aplikace, které mají za následek zkrácení doby rekonvalescence, zvýšení kvality života případně jeho prodloužení. A právě toto by mělo být základním cílem všech lékařských oborů.

Cíle zadané disertační práce:

- Charakterizovat základní typy biomateriálů včetně jejich vlastností, možností povrchových úprav a důvodů pro aplikaci;
- Představit možné mechanismy vedoucí k selhání aplikací z biomateriálů;
- Charakterizovat korozní vlastnosti slitin titanu vyrobených metodami práškové metalurgie;
- Zhodnocení elektrochemických metod úprav korozivzdorných ocelí a jejich vliv na výsledné vlastnosti;
- Evaluace vlivu tepelného zpracování slitin Ni-Ti na charakter a vlastnosti povrchu;
- Představit elektrochemické metody anodické úpravy povrchů aplikací na bázi slitin titanu, hodnocení jejich vybraných mechanických, funkčních, technologických, biologických a korozních vlastností;
- Zhodnotit závislost mezi parametry elektrochemického procesu barvení povrchu titanu a výslednými korozními vlastnostmi

2 HISTORIE BIOMATERIÁLŮ

Již z prvních písemných pramenů z oblasti Mezopotámie se dozvídáme o materiálech používaných v medicíně. Okolo roku 4000 př. n. l. se ve starověkých kulturách hojně využívají improvizované šicí sady z tenkých kostí místo jehel a přírodních vláken živočišného nebo rostlinného původu jako šicího materiálu. První civilizace amerického kontinentu byly známy svými zubními náhradami ze skořápek vodních živočichů zaváděných do dásní místo chybějících zubů. Minerály z těchto schránek bohaté na vápník umožnily částečnou osteointegraci těchto primitivních implantátů do tkání. Podobného principu je využíváno dodnes při povlakování některých implantátů minerály na bázi kalcium fosfátů apod. V Evropě jsou naopak známy zubní náhrady vykuté z tzv. svárkového železa případně lépe zpracovatelné mědi [2]. Dnes již můžeme s jistotou konstatovat, že měď zcela jistě nebyla nejlepší volbou. O patologických účincích jejích iontů v těle již bylo napsáno mnoho publikací a dokonce je využívána jako referenční vzorek při zkoušce cytotoxicity, kdy buňky na měděném povrchu velmi rychle umírají [3,4].

S rozvojem pozorovací a diagnostické techniky v lékařství bylo možné sledovat interakci materiálů, které jsou v přímém kontaktu s organismem. První práce na toto téma vznikaly již na konci 19. ale především pak za počátku 20. století. V meziválečném období byla pozornost upřena na výzkum náhrad tvrdých tkání, avšak během druhé světové války resp. s rozvojem vojenské techniky a ručních zbraní, které používaly již běžně bezdýmný střelný prach, docházelo ke komplikovaným zraněním. Je známo, že střely s dopadovou rychlostí přesahující 700 m.s^{-1} vyvolávají v tkáních obsahující vodu hydrodynamický šok, který se organismem šíří. Při zásahu tvrdé tkáně touto střelou, dochází k jejím tříštění a vzniku komplexních zranění s trvalými následky. Dříve, pokud byly takto poškozeny končetiny, bylo často přistupováno k jejich amputaci. S rozvojem fixátorů z koroziivzdorné oceli bylo najednou možné dočasně spojit všechny kostní fragmenty, což vedlo k lepší regeneraci [5].

V té době bylo běžnou praxí tyto fixační prvky z kostí extrahovat po 8-12 týdnech resp. ve chvíli, kdy kost již byla sama schopná přenášet potřebné zatížení. V roce 1952 při simulované extrakci fixačních šroubů však došlo k problému a šroub nemohl být běžnými nástroji vyjmut a musely být použity nástroje umožňující působit vyšším točivým momentem. K této události došlo v experimentu doktora Brenemarka, kdy byly zkoušeny různé materiály k výrobě fixačních a kotvících prvků. V tomto případě byla použita slitina titanu, čímž byl

položen metaforický první kámen dalšího výzkumu těchto slitin a jejich použití ve zdravotnictví [6].

První záznamy o interakci polymerních materiálů a organismu jsou známy od druhé světové války, kdy britský lékař sir Ridley informoval o střepích PMMA, materiálu používaného pro konstrukci oken stíhacích letadel Spitfire, uvízlých v oční bulvě letce. K jeho překvapení střepy nevyvolaly žádnou imunitní reakci. Tato shoda náhod vedla sira Redleyho ke konstrukci první umělé nitrooční čočky a vznikl obor oční implantologie. Nutno dodat, že tehdejší návrh se od dnešních typů liší jen nepatrně, a každoročně je celosvětově zavedeno téměř 7 milionů těchto čoček [7]. V průběhu vývoje bylo zjištěno, že některé materiály mají takovou strukturu povrchu, která umožňuje, případně urychluje růst buněk na jejich povrchu. A tak začala etapa bioaktivních povrchových úprav. Nejdříve byly nanášeny bioaktivní vrstvy na známé substráty z korozivzdorných ocelí, následovalo pak povlakování titanových a kobaltových slitin. Za tímto účelem se nejčastěji využívají povlaky bioaktivní keramiky na bázi hydroxyapatitů apod.

Nejnovějším trendem je pak použití tzv. bioresorpčních materiálů, tedy materiálů, z nichž vyrobené aplikace nevyžadují po zavedení do organismu další extrakci. Zde se jedná především o slitiny s vysokým obsahem hořčíku, dále pak o polymerní materiály, z nichž nejčastěji používaný je kyselina polymléčná. Nejčastěji nachází bioresorpčních materiály uplatnění při menších chirurgických výkonech a to především jako fixátory krátko a střednědobého charakteru bez nutnosti následné extrakce [8]. Samostatnou kapitolou je pak vytváření tzv. scaffoldů, kdy se z bioresorpčních materiálů vytváří matrice, která je následně *vitro* osidlována živými buňkami. Taková aplikace pak vykazuje nejvyšší míru biokompatibility a bývá organismem nejlépe přijímána [9].

Vědní oblast implantologie a biomateriálů jako takových je kontinuálně se vyvíjejícím oborem a tak lze s trochou nadsázky říci, že dnešní objev bude již zítra zastaralý. Každý den je v rámci celého světa patentováno velké množství nových materiálů a řada z nich nachází své potenciální využití právě v oborech medicíny a implantologie.

3 ROZDĚLENÍ A ZÁKLADNÍ TYPY BIOMATERIÁLŮ

Biomateriály mohou být rozděleny do více skupin, v literatuře je tak uváděno dělení dle jejich stability v prostředí organismu, měrné hustoty, původu nebo dokonce finanční náročnosti na jejich produkci a následné zpracování. Z hlediska materiálového inženýrství je však tento typ materiálů nejčastěji dělen dle jejich vnitřní struktury, případně chemického složení. Hovoříme pak nejčastěji o biomateriálech kovových, polymerních, keramických a kompozitních. Tyto základní skupiny pak mohou být dále členěny dle dalších výše uvedených kritérií, z nichž nejčastěji používané je dělení dle reakce, které při styku s organismem vyvolávají, jedná se tak o bioaktivní a bioinertní materiály.

3.1 Polymerní biomateriály

Tak jako v jiných vědních odvětvích a oborech, i v medicíně se polymerní materiály uplatňují čím dál častěji. Jejich předností jsou např. vysoký poměr pevnosti k měrné hustotě, odolnost vůči koroznímu napadení, vysoká houževnatost (především u termoplastů) a v porovnání s ostatními skupinami také nízká technologická a finanční náročnost jejich výroby, možné zpracování do složitých tvarů tlakovým vstřikováním za zvýšených teplot bez nutnosti dalších úprav povrchu. Mezi hlavní nevýhodu se řadí především nízká odolnost vůči některým degradačním mechanismům, především pak kombinaci UV záření, zvýšené teploty a mechanického namáhání, kdy dochází ke změnám v jejich struktuře resp. chemickým změnám v polymerním řetězci a následnému výraznému zhoršení mechanických a technologických vlastností [10]. Stále více jsou používány k výrobě jednorázových obalů, které je možné jednoduše sterilizovat a následně tavením uzavřít a zabránit tak další kontaminaci. Za tímto účelem jsou nejčastěji používány termoplasty relativně s nízkou pevností v tahu a vysokou tažností, např. polyetylen (PE) a polypropylen (PP) s nízkou hustotou nebo polyvinylchlorid (PVC). Výhodou těchto materiálů je vysoká odolnost vůči anorganickým polárním i nepolárním rozpouštědlům, takže dobře odolávají většině běžných chemikálií používaných ve zdravotnictví a to včetně sterilizačních roztoků [11].

Polymery nacházejí své uplatnění také jako materiály ke konstrukci aplikací určených k přímému kontaktu s organismem. Již několik desítek let se tedy vyrábí kardiostimulátory s polymerní povrchovou vrstvou, kluzné plochy totálních endoprotéz z polyetylenu s vysokou hustotou (HDPE) nebo umělé nitrooční čočky, fixační destičky a vruty z polymetylmetakrylátu (PMMA) nebo samo vstřebatelné hřebíky z kyseliny polymléčné. Nejen v kosmetické chirurgii nachází své uplatnění kyanoakryláty, které slouží jako tzv. tkáňová lepidla. Látky na této bázi mohou být využívány mimo jiné i k přímému povlakování kovových nebo keramických aplikací [12]. Na obrázku 1.1 jsou ilustrovány nitrooční čočky z PMMA [13].



Obrázek 3.1 Nitrooční čočky z PMMA (převzato z [13] a upraveno)

3.2 Keramické biomateriály

V důsledku kovalentních a iontových vazeb mezi atomy je tento typ materiálu velmi teplotně stálý, tvrdý, odolný vůči korozi i působení většiny chemikálií a vykazuje nejvyšší pevnostní charakteristiky ze všech druhů materiálů (především pevnost v tlaku), avšak je náchylný na rozvoj trhlin a všeobecně křehkého lomu. Díky nízké lomové houževnatosti a v důsledku působení tahových napětí vznikají ve struktuře ostré mikrotrhliny s velmi malým rádiusem zaoblení jejich čela, který působí jako koncentrátor napětí a tak může být pevnost v tahu u těchto materiálů až o řád nižší než jejich pevnost v tlaku. Proto je keramika využívána pro konstrukci aplikací namáhaných téměř výhradně tlakem, například pro zubní korunky a kloubní hlavice. Pokud jsou tyto typy materiálů zpracovány do formy tenkých vláken, bývá často využíván ke zpevnění matrice u kompozitních materiálů. Aplikace s leštěným povrchem pak dobře odolávají i cyklickému nebo rázovému zatěžování [14].

Dle uspořádání struktury jsou keramické materiály dále děleny na krystalické a amorfni neboli skelné. Mezi krystalické řadíme především vybrané oxidy (hliníku, zirkonu, ...) boridy, nitridy nebo struktury uhlíku s kovalentními vazbami. Mezi amorfni keramiku pak patří např. tzv. bioskla (sloučeniny obsahující oxidy fosforu), hydroxyapatitů, případně pak soli na bázi komplexů kalciumfosfátů. Tyto pak právě díky své struktuře vykazují vysokou míru bioaktivity a při kontaktu s organismem si zpravidla neudrží svůj tvar- dochází k rozpouštění povrchu aplikací z těchto materiálů a jeho následného osídlování buňkami organismu, kdy je rozpuštěný materiál spotřebován k vytváření nové tkáně. O míře bioaktivity rozhoduje mimo jiné také úhel smáčení volného povrchu, který rozhoduje o rychlosti jeho rozpouštění a přenosu rozpuštěných látek [15,16]. Jako důsledek nízkého koeficientu tření leštěných ploch krystalického oxidu hlinitého a polyetylenu s vysokou hustotou je tato kombinace hojně využívána ke konstrukci náhrad velkých tělních kloubů (kolen, kyčlí, kotníků, ...), u kterých je vyžadována nízká míra opotřebení, resp. vysoká živostnost i při častém a dlouhodobém zatížení [17].

3.3 Kompozitní biomateriály

Vznik kompozitních materiálů je podmíněn spojením minimálně dvou materiálů s rozdílnou strukturou a vlastnostmi za vzniku homogenního materiálu z makroskopického hlediska. Obvykle je využívána kombinace pevného avšak křehkého materiálu a měkkého, ale houževnatého materiálu, jehož objemový podíl je vždy zvolen v závislosti na požadovaných výsledných vlastnostech. Nejvýznamnějšími organickými tkáněmi v těle savců na kompozitní bázi jsou bezesporu kostní struktury, kdy pevnou, ale křehkou složku tvoří hydroxyapatit resp. jemu podobné soli, a měkkou, avšak elastickou složku představují látky bílkovinné povahy na bázi kolagenu. Poměr těchto složek se odvíjí jak v závislosti na umístění kosti v organismu a její požadované funkci, tak na stáří a funkčnosti metabolismu organismu resp. jeho onemocnění.

Typickým příkladem kompozitního biomateriálu je bílá zubní výplň (tzv. bílá plomba) složená ze směsi měkké monomerní matrice a tvrdého keramického prášku. K vytvrzení hmoty dochází v důsledku polymerizace matrice vyvolané UV zářením [18]. Dalším příkladem pak mohou být náhrady tvrdých tkání ve formě pěn s vysokou porozitou. Pro náhradu poškozených páteřních plotének se tak používají destičky z tantalové pěny s řízenou pórovitostí, kdy jsou tyto póry v průběhu procesu asseointegrace a hojení osidlovány kostními buňkami a tvoří tak kompozit kostní tkáně a tantalové slitiny. Nevýhodou kompozitních biomateriálů z pohledu jejich odolnosti vůči tělnímu prostředí je však fakt, že tato je determinována nejméně odolnou látkou. Z hlediska koroze to znamená, že přednostně dochází k napadení nejméně stabilní složky kompozitu a tím ke snížení výsledných vlastností resp. možnému snížení funkčnosti celé aplikace [19,20].

3.4 Kovové biomateriály

V medicíně a jí příbuzných oborech jsou stále nejvyužívanější skupinou biomateriálů kovy a jejich slitiny. Je tomu tak z důvodu jejich relativně snadné a ekonomicky nenáročné výroby, dobře zvládnutým procesům technologického zpracování a v neposlední řadě nejvýhodnější kombinací mechanických vlastností v porovnání s dříve zmiňovanými skupinami. Hlavní degradační mechanismus zavinující nevíce selhání aplikací vyrobených z kovových biomateriálů je spojen s aspektem korozního napadení vznikajícím při styku materiálu s tělním prostředím. V případě špatného designu konkrétní aplikace se k degradačním procesům přidává i poškození mechanickým působením, tj. např. lom z přetížení, vznik tribokorozního poškození u nevhodně navržených třecích ploch nebo korozní praskání aplikací zatížených tahem. Opakuje-li se mechanické namáhání, dochází také ke vzniku únavového resp. korozně únavového porušení materiálu [21].

Nespornou výhodou kovových biomateriálů je možnost jejich technologického zpracování za účelem dosažení požadovaných mechanických vlastností nebo výsledného tvaru. Některé součásti jsou tak vyráběny přesným litím s minimálními požadavky na další mechanické nebo technologické zpracování (např. kobaltové slitiny), další mohou být tvářeny za studena, nebo za tepla dle požadavku na stav vnitřní struktury a povrchu výsledné aplikace (např. kované kloubní náhrady, tvářené samořezné kotvící vruty, za tepla i studena tažené dráty pro stenty a jiné). U aplikací s nízkou tuhostí (např. vrtáky ze slitin s paměťovým efektem) je nejčastěji k obrábění využívána technologie tzv. vyjiskřování, kdy je materiál z řezu nataven a mnohdy až odpařen působením výbojem střídavého el. proudu. Nejmodernějšími trendy ve výrobě aplikací z těchto materiálů je bezesporu využívání práškové metalurgie (slinování) nebo 3D tisk některých aplikací. Nevýhodami obou metod je především zvýšená pórovitost výsledných výrobků v porovnání s běžnými metodami zpracování. Avšak právě tyto metody jsou hojně využívány u aplikací s tzv. řízenou pórovitostí, např. při výrobě zmíněných tantalových pěn nebo scaffoldů tělních tkání. Nevýhodou při zpracování kovových biomateriálů za tepla je nutnost používat inertní atmosféru tak, aby nedošlo k oxidaci volných povrchů nebo průniku vodíku do struktury (především u titanových slitin) a změně výsledných mechanických i korozních vlastností [22].

Samotným kritériem výběru konkrétního kovu resp. kovové slitiny pro výrobu dané aplikace nejsou jen mechanické nebo technologické parametry kladené na aplikaci, ale i anamnéza pacienta, který může trpět přecitlivělostí na ionty některých kovů (nejčastěji pak nikl nebo železo), pak je nutné využít jiných materiálů ke konstrukci dané aplikace [23].

4 ROZDĚLENÍ A ZÁKLADNÍ FUNKČNÍ VLASTNOSTI VYBRANÝCH KOVOVÝCH BIOMATERIÁLŮ

Ačkoliv již před více než 2000 lety byly běžně používány slitiny zlata k výrobě zubních výplní a náhrad, prvním materiálem vyvinutým výhradně pro potřeby medicíny byla tzv. vanadiová ocel, která byla v roce 1912 úspěšně použita ve formě tzv. Shermanových plátů ke kompresní fixaci kosti a jejích fragmentů při komplikované tříštivé zlomenině. S rozvojem korozivzdorných ocelí a dalších slitin roste i portfolio vyráběných implantátů. Ačkoliv si aplikace z korozivzdorných ocelí v medicínských oborech stále drží z hlediska četnosti použití první místo, v některých medicínských oborech začínají být nahrazovány i jinými materiály a to převážně pokročilými slitinami titanu [24].

Dle chemického složení a charakteru můžeme nejčastěji používané typy biomateriálu rozdělit do jednotlivých skupin následovně:

- Ušlechtilé kovy a jejich slitiny;
- Amalgámy;
- Slitiny na bázi tantalu a zirkonu;
- Biodegradabilní slitiny na bázi hořčíku;
- Kobaltové slitiny;
- Nitinoly;
- Korozivzdorné oceli;
- Titan a jeho slitiny.

4.1 Ušlechtilé kovy a jejich slitiny

Platina a její slitiny

Platina je nejčastěji využívána ke konstrukci elektrod k přímé stimulaci tělních tkání nebo naopak k záznamu o elektrických polích produkovaných organismem, nejčastěji pak neuromuskulárních vzruchů charakteristických pro svalovou činnost, nebo jen elektrického pole při činnosti mozkové tkáně. Jako u jiných medicínských aplikací i zde je vyžadována vysoká korozní odolnost. Ta je v případě platiny určena jejím postavením v Beketovově řadě prvků, kde stojí zcela na konci a považujeme ji za velmi ušlechtilý kov. To a její termodynamická stabilita charakterizovaná Pourbaxovým diagramem jí umožňuje odolávat prostředí organismu i při působení vysokého elektrického napětí, které může u některých medicínských aplikací až řádově překonávat tzv. potenciály průrazu některých prvků (tato korozní charakteristika bude diskutována

a popsána v dalších kapitolách). Povrch platinových elektrod tak zůstává v imunním stavu a nepokrývá jej ani při vysokých vnějších potenciálech žádná pasivní vrstva, která by zvyšovala přechodový elektrický odpor celé aplikace a mohla by snížit množství procházeného proudu resp. způsobovat chyby při měření. Pro aplikace vyžadující vyšší mechanické vlastnosti bývá platina legována dalšími ušlechtilými prvky s podobným atomovým poloměrem, nejčastěji pak zlatem nebo iridiem. Ke zvýšení mechanických vlastností tak dochází v důsledku vzniku tuhého roztoku, vznik sekundárních pevných fází není žádoucí, neboť může zapříčínovat vznik galvanických mikročlánků a snížit životnost samotné aplikace [25].

Zlato

Jelikož je zlato nejušlechtlejším známým kovem z Beketovovy řady prvků a vykazuje vysokou stabilitu i v agresivních prostředích, je již po více než 2 tisíciletí záměrně využíváno k odlévání zubních náhrad. Jelikož při styku s organismem nevyvolává žádnou reakci, je až na extrémní výjimky dobře snášeč. Použití zlata ke konstrukci jiných než mechanicky méně namáhaných aplikací není vhodné a to především pro jeho nízký Youngův modul a nízké meze kluzu resp. pevnosti. Je tedy možné za tímto účelem zlato legovat platinou nebo iridiem, výsledkem však je jen těžko tavitelná slitina s mechanickými vlastnostmi obdobnými jako konstrukční ocel nejnižších tříd. Dalším důvodem proti masovému rozšíření zlata v konstrukci medicínských aplikací je také jeho vysoká cena, a tak se místo výroby celých zlatých součástí raději přistupuje k jejich výrobě z levnější slitiny s následnou povrchovou úpravou obsahující částice zlata. Z důvodu výše zmíněných nachází zlato nejčastěji své využití při povlakování zdravotnických elektrod resp. jejich vnějších propojení s měřicími přístroji, kdy je přechodový odpor těchto kontaktů zanedbatelný a nesnižuje tak přesnost měření [26].

Stříbro a jeho slitiny

Stříbro a jeho slitiny jsou v lékařství využívány stále častěji, a to jak ve formě nanočástic čistého stříbra, tak ve formě postupně degradujících slitin, ze kterých se při rozpouštění postupně uvolňují iony stříbra. Ačkoliv je stříbro těženo již více než 6 tisíc let, v medicíně se využívá až posledních několik dekad. Submikro částice a ionty stříbra napadají proces množení a růstu většiny bakterií a zabraňují vývoji bakteriálních kolonií, čehož je využíváno především při léčbě některých bakteriálních infekcí resp. jako prevence před jejich vznikem. Vzhledem k ceně jsou opět nejčastěji využívány povlaky s obsahem stříbra nanášené na aplikace vyrobené z ekonomicky výhodnějších biomateriálů [27].

4.2 Amalgámy

Pojmem amalgámy jsou označovány slitiny rtuti a dalších prvků (nejčastěji stříbra, mědi, cínu, nebo zinku). Amalgámy jsou v medicíně využívány již více než 190 let, jejich výhodné vlastnosti poprvé využil francouzský lékař Auguste Taveau, který smíchal kapalnou rtuť s práškovým stříbrem za vzniku amalgámu stříbra, který byl dále využit jako trvalá výplň zubní kavity. Z dnešního pohledu měla tato slitina nízké mechanické vlastnosti, a tak jsou nejčastěji používány multikomponentní amalgámy s obsahem až 6 příměsových prvků. Dle poměru mísení jednotlivých prvků lze jednoduše měnit fyzikální, mechanické i elektrochemické vlastnosti výsledné slitiny. Maximální pevnost, kterou lze po plném vytvrzení slitiny dosáhnout, se však za teploty lidského těla pohybuje okolo 400 MPa [28].

Jak je známo, působení rtuti na organismus vede k její akumulaci v tukových tkáních a negativnímu působení především na nervové tkáně a imunitní systém organismu. Proto zde existuje trend nahrazovat amalgámové zubní výplně za keramické nebo polymer-keramické. V minulých dekádách byla provedena řada studií zaměřených na elektrochemické rozpouštění amalgámů v prostředí umělých slin za teplot okolo 37°C, přičemž byl sledován např. vliv pH, obsahu halogenidových iontů, mechanické namáhání (i cyklické) nebo vliv záření. Závěrem těchto výzkumů a dlouhodobých studií bylo konstatováno, že množství uvolněné rtuti z amalgamových zubních náhrad bylo výrazně, mnohdy až řádově menší, než maximální hodnoty stanovené normou Americké agentury pro ochranu životního prostředí [29,30]. Největším rizikem pro urychlení elektrochemického rozpouštění je vznik galvanického mikročlánků mezi amalgamem a jiným ušlechtilým kovem umístěným v ústech. V tomto případě množství uvolněné rtuti roste a může překročit i výše maximální povolené hodnoty [31].

4.3 Slitiny na bázi tantalu a zirkonu

Dobrá korozní odolnost tantalu a jeho slitin je dána jeho schopností tvořit elektrochemicky stabilní oxidy na svém povrchu především pak Ta_2O_5 , které působí bariérovým efektem před pronikáním korozního prostředí blíže k podkladnímu kovu. Své využití nachází tantalové slitiny především jako dlouhodobé implantáty resp. jejich povrchové vrstvy ve formě pěn s vysokou pórovitostí (až 80%), které jsou v průběhu procesu hojení osidlovány buňkami nové tkáně a umožňují dokonalé spojení implantátu s příslušnou tkáňovou strukturou. Základní nevýhodou jsou nízké mechanické vlastnosti (mez pevnosti v tahu a tlaku do 70 MPa pro hodnoty pórovitosti ~ 65%). Výhodou těchto aplikací s relativně nízkou tuhostí jsou podobné deformační charakteristiky, jaké vykazuje kortikální kostní tkáň. Tantalové povlaky s řízenou pórovitostí jsou hojně využívány také k vytváření vrstev na aplikacích

z jiného typu biomateriálu, kdy je především využíváno metod CVD, které umožňují částečně řídit velikost vznikajících pórů [32,33].

I když byly slitiny zirkonu využívány v minulosti především v jaderné energetice, jsou stále častěji využívány i v oblasti implantologie. Vysoká korozní odolnost slitin na této bázi je dána přítomností oxidu zirkoničitého ZrO_2 s monoklinickou mřížkou na povrchu, která stejně jako u ostatních materiálů se samopasivační schopností působí bariérovým efektem proti působení korozního prostředí. Hlavní předností je tvrdost této vrstvy, která může dosahovat až 1500 HV. Za účelem zvýšení tribologických resp. tribikorozních vlastností exponovaných povrchů může být vrstva vytvářena také uměle a to termickým zpracováním při teplotách až 400 °C v atmosférách bohatých kyslíkem nebo silným oxidačním potenciálem. Pro svou vysokou korozní odolnost i při vystavení nejagresivnějším tělním roztokům jsou vrstvy zirkonu nanášeny především metodami PVD na méně odolné typy biomateriálů. Nevýhodou vrstev s vysokým obsahem zirkonu je jejich špatná adheze k substrátům, proto se doporučuje upravit technologické procesy při výrobě aplikací ze zirkonu tak, aby jejich tloušťka nepřesáhla 5 μm , pod touto hodnotou vykazuje ještě vrstva dostatečné adhezní vlastnosti a odolává běžnému mechanickému zatížení [34,35].

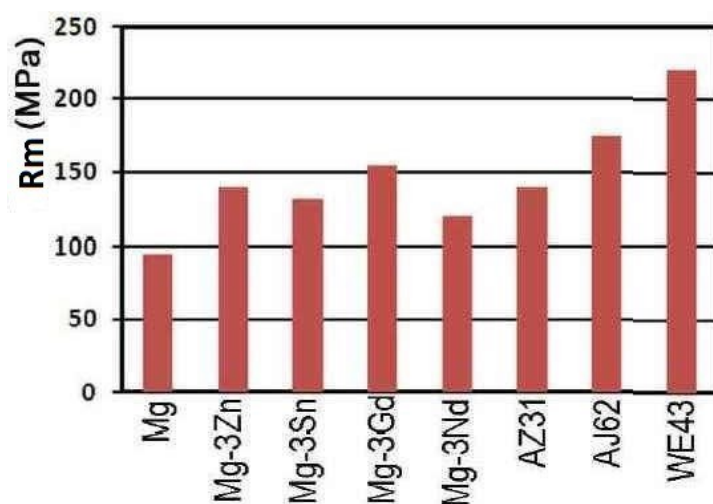
4.4 Biodegradabilní slitiny hořčíku

Základní výhodou biodegradabilních slitin je možnost ponechání aplikací z nich vyrobených v trvalém kontaktu s organismem, přičemž dojde k jejich postupnému rozpouštění. Odpadá tedy nutnost jejich extrakce a tím dochází i ke snížení rizika sekundárních pozákrejových komplikací. Dalším pozitivem je snížení sekundárních rizik spojených s trvalou přítomností implantátů v organismu, např. vznik chronických zánětů jako reakce na přítomnost cizího tělesa. Jsou-li biodegradabilní slitiny použity ke konstrukci dočasných kostních fixátorů nebo nitrotělních výztuh podobného charakteru, nejvyšší mechanické zatížení musejí přenášet v prvních 3-6 týdnech po jejich zavedení, kdy substituují základní funkci kosti a je vyžadována jejich vysoká tuhost. V následujících týdnech (zpravidla 6-12) působí pouze jako podpora nově vytvořeného kostního srůstu a snižují riziko vzniku opakované fraktury v případě náhlého přetížení kostního spoje, proto na ně během tohoto období nejsou kladeny vyšší nároky na přenos mechanického namáhání. Je tedy žádoucí, aby aktivní rozpouštění aplikace a tím snížení její celkové tuhosti započalo nejdříve v závěrečné fázi aktivního procesu hojení. Ke konstrukci biodegradabilních aplikací jsou zpravidla využívány biogenní prvky (např. Ca nebo Zn), které

se v organismu běžně vyskytují a které ani při lehce zvýšené koncentraci nevyvolávají výraznější zdravotní komplikace [36,37].

První fixační šrouby z téměř čistého hořčíku určené ke stabilizaci poškozených kloubních struktur byly představeny již v roce 1900. Při extrakci těchto šroubů však bylo pozorováno jejich značné korozní poškození, což vedlo k myšlence jejich samovolného rozpouštění. Jelikož během doby jejich přítomnosti v organismu nebyly pozorovány žádné vedlejší efekty, začal být tento materiál detailně zkoumán a následně v implantologii také využíván a to nejvíce v období po druhé světové válce. Jelikož je hořčík významným biogenním prvkem podílejícím se např. na správné funkci enzymů nebo na přenosu nervových vzruchů, je jeho běžná koncentrace v krvi v porovnání s ostatními prvky relativně vysoká. Doporučená denní dávka hořčíku je u běžného dospělého člověka asi 400 mg denně, a v případě překročení této dávky je z těla vyloučen primárně v moči ve formě komplexních solí [38].

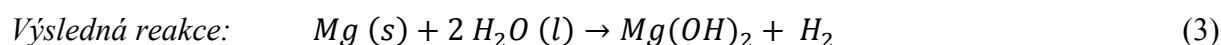
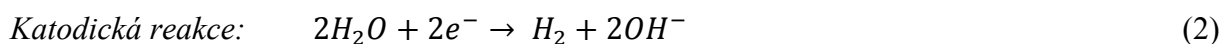
Mechanické vlastnosti čistého hořčíku zpravidla nedostačují nárokům kladeným na moderní aplikace, je tedy nutné používat slitiny legované dalšími biogenními prvky, např. hliníkem, vápníkem nebo zinkem. Tyto slitiny vykazují mez pevnosti na hranici až 180 MPa, což plně dostačuje ke konstrukci jednoduchých součástí se zvýšeným namáháním [39]. Mechanické vlastnosti vybraných slitin na bázi hořčíku testovaných pro použití v implantologii jsou ilustrovány na obrázku 4.1. Při porovnání s bioresorpčními polymerními materiály dosahují hořčíkové slitiny téměř trojnásobné meze kluzu.



Obrázek 4.1 Vybrané hořčíkové slitiny a jejich meze kluzu (převzato z [40]a upraveno)

Hlavním rizikem při používání hořčíkových slitin uvnitř organismu je vznik nitrotělních vodíkových kavit, které mohou v důsledku přemíry plynného vodíku vznikat na rozhraní

implantát/kost nebo implantát/sval a způsobují mimo iritace okolní tkáň také snížení adhezního spojení a zpomalují proces osseointegrace. Vývoj vodíku při rozpouštění slitin s vysokým obsahem hořčíku je popsán výslednou rovnicí (3), kdy rovnice (1) a (2) představují anodickou reakci resp. katodickou reakci typickou pro prostředí s velmi nízkým obsahem kyslíku [41].



Výzkumy a studiem bylo potvrzeno, že riziko vzniku vodíkových kavit je značně potlačeno, je-li objem vodíku vzniklého anodickým rozpouštěním pod limitem $10 \mu\text{l}/\text{cm}^2$ za den. Tento objem je úměrný rychlosti, s jakou je vodík rozpouštěn v tělních tekutinách resp. metabolizován na další sloučeniny, zpravidla však na vodu. Za účelem omezení vzniku kavit je tedy nutné upravit design, chemické složení resp. korozní vlastnosti celé aplikace tak, aby tento limit nebyl dlouhodobě překračován [42].

4.5 Kobaltové slitiny

Kobaltové slitiny, jindy též nazývané kobalt-chromové slitiny nacházely své uplatnění především, jako materiály k výrobě aplikací schopných přenášet vysoká mechanická zatížení, jakými jsou zubní náhrady a dlouhodobé kloubních implantáty. Jejich oblíbenost však s rozvojem v oblasti titanových slitin v současné době klesá. První pokusné kobalt-chromové slitiny obsahovaly velké množství nežádoucích intersticiálních (C, N, O, ...) ale i substitučních (Cu, Fe, ...) prvků, takže při jejich výrobě i tepelném resp. termomechanickém zpracování docházelo v jejich struktuře ke vzniku sekundárních fází. Při jejich vzniku docházelo k ochuzení matrice o chrom, který z důvodu vysoké afinity především ke kyslíku a uhlíku vytvářel nežádoucí karbidické a oxidické částice, jejichž přítomnost ve struktuře nepříznivě ovlivňovala mechanické vlastnosti. Podkročení minimální koncentrace chromu v tuhém roztoku vede k náchylnosti vzniku korozního napadení a tím možnosti vzniku nežádoucích reakcí organismu. Dojde-li ke koroznímu napadení a rozpouštění implantátů z kobaltových

slitin, jsou okolní tkáně vytaveny zvýšené koncentraci iontů kobaltu, které jsou značně toxické, dokonce byl potvrzen jejich vliv na rozvoj procesů vedoucích ke vzniku tumorů v okolních tkáních. Pokud je rozpouštění urychleno některým z vnějších faktorů (např. vzniku galvanického článku), může docházet k rychlému rozvoji akutní otravy organismu těžkými kovy (dle charakteru slitiny především kobaltem nebo molybdenem či wolframem) [43,44].

S rozvojem moderních metalurgických metod je již možné snížit množství nežádoucích příměsí rozpouštěných v těchto slitinách a tím i zlepšení mechanických a zejména korozních vlastností. V současné době jsou využívány především dva základní typy těchto slitin, jejichž chemické složení bylo optimalizováno vzhledem k charakteru jejich výroby a následného zpracování. Slitiny na bázi CoCrMo jsou nejčastěji využívány k licím účelům, zatímco slitiny typu CoCrNiMo jsou primárně určeny k termomechanickému zpracování [45].

První odlitky ze slitin na bázi CoCrMo vznikaly v poválečném období za použití klasických metod lití do forem na bázi bentonitu. Tyto odlitky však vykazovaly výrazné odchylky od požadovaného tvaru a musely být dále mechanicky opracovány frézováním případně soustružením. Nyní jsou tyto slitiny zpracovávány nejčastěji tzv. přesným litím, kdy je voskové jádro opakovaně ponořováno do suspenze hlíny a vody a následně je sušeno. Po termickém odstranění jádra jsou takto vzniklé formy použity k výrobě odlitků splňujících nároky na jejich tvar a rozměry dané příslušnými normami. Nevýhodou takto připravených materiálů jsou jejich nízké mechanické vlastnosti, což je dáno charakterem jejich struktury, která obsahuje jak klasickou lící strukturu s přítomností dendritů a velkých zrn, tak shluky velkých karbidických částic blízko povrchu, které nepříznivě ovlivňují především křehkolomové a únavové charakteristiky výsledných aplikací. Proto je u tvarů, které to umožňují, často přistupováno k následnému termomechanickému zpracování odlitků, které vede k zjemnění a zrovnoměnění výsledné struktury [46].

Druhou základní skupinou kobaltových slitin jsou materiály na bázi CoCrNiMo, které je možno dále legovat prvky jako jsou mangan, wolfram nebo titan. U těchto slitin je dosaženo výhodných mechanických vlastností vždy termomechanickým zpracováním, které může být jak s rekrystalizací, tak bez ní. Parametry tohoto zpracování jsou vždy nastaveny dle požadovaného charakteru výsledné struktury resp. v návaznosti na požadované mechanické a technologické vlastnosti aplikací. U tváření za tepla bývá výsledná struktura nejčastěji tvořena polyedrickými zrnny austenitu s rovnoměrně rozptýlenými částicemi sekundárních fází. Struktura materiálu tvářeného za studena je charakterizována přítomností zrn austenitu protažených ve směru nejvyšší deformace a přítomností napětově indukovaného martenzitu s hexagonální mřížkou. K získání nejvyšších možných mechanických vlastností je vhodné aplikovat nejdříve termomechanické zpracování s rekrystalizací, pak zařadit zpracování bez rekrystalizace s následným stárnutím materiálu, kdy

dochází k rozpadu martenzitu za vzniku austenitu a drobných precipitátů sekundárních fází, které značně zvyšují mechanické vlastnosti [47].

S rozvojem práškové metalurgie a 3D tisku došlo k rozšíření výroby některých aplikací i těmito metodami. Hlavní nevýhodou těchto metod však stále zůstává vysoká porozita výsledné aplikace a riziko přítomnosti oxidických částic ve struktuře v důsledku interakce prášků s atmosférou. Pevnostní charakteristiky těchto materiálů jsou přibližně srovnatelné s materiály litými, avšak únavové charakteristiky se mohou lišit, neboť póry ve struktuře působí jako koncentrátoři napětí a urychlují iniciaci únavových trhlin. V tabulce 4.1 jsou uvedeny základní mechanické vlastnosti vybraných kobalt-chromových slitin dle standardů ASTM, kde slitina F75 je primárně určena k odlévání nebo přípravě prášků pro práškovou metalurgii metodou atomizace, F799 je určena výhradně k termomechanickému zpracování s následnou rekrytalizací a F756 je označení slitiny vhodné ke zpracování za studena s následným stárnutím [48].

Tabulka 4.1 Mechanické vlastnosti vybraných kobaltových slitin (převzato z [45,49] a upraveno)

Typ slitiny	Zpracování	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	Tažnost (%)
F 75	Lití	559	731	12
F 75	Slinování	524	787	13
F799	Tváření za tepla	750	1130	18
F756	Tváření za tepla, za studena, stárnutí	1900	2010	10

4.6 Nitinol

Název „nitinol“ vzniklo zkrácením a spojením tří anglických slov: Nickel, Titanium a Alloy a jedná se tedy o označení slitin titanu a niklu o přibližně ekvatomárním složení. Nitinolů si od svého objevení v roce 1963 získaly značnou oblibu jak v průmyslu, tak v oblasti zdravotnictví. Je tomu tak díky jejich pozoruhodným vlastnostem, které souhrnně označujeme jako jevy spojené s tvarovou pamětí materiálu. Projevy tvarové paměti materiálu rozdělujeme do tří základních skupin, jedná se o superelasticitu, tvarově paměťový efekt a vratný tvarově paměťový efekt [50].

Efekt superelasticity je využíván u značného množství v lékařské praxi používaných aplikací. Své uplatnění nachází všude tam, kde je potřeba používat velice ohebné nástroje, které si i při značné deformaci zachovávají výhodné mechanické vlastnosti. Ve stomatologii jsou hojně používány nástroje k čištění zubních kořenových kanálků vyrobené právě z nitinolů. Značná flexibilita a zároveň pevnost těchto nástrojů stomatologům umožňuje pronikat hluboko do struktur zubu. V případě atypického tvaru zubních kanálků by tyto prostory nebylo možné jinými než velice flexibilními nástroji ošetřit. Jelikož tyto aplikace z nitinolů umožňují opakovaný ohyb až do úhlu přes 90°, je možné ošetřit i taková místa, která by byla běžnými metodami neošetřitelná a dochází tak ke snížení rizika vzniku zánětu struktur čelisti. Díky tomuto efektu jsou nitinoly hojně využívány také ve formě drátků u zubních rovnátek. Drátky díky nastavenému předpětí působí na zuby stále stejnou silou, která se s časem téměř nemění. Daného posunu jednotlivých zubů je tak možno dosáhnout výrazně rychleji, než je tomu u klasických rovnátek, kde jsou běžně používány drátky z koroziivzdorné oceli [51].

Tvarově paměťového efektu je využíváno nejčastěji u stentů. Stenty jsou medicínské aplikace, které primárně slouží jako mechanické výztuhy dutých tělní tkání, jakými jsou cévy nebo trubice. Primárně jsou stenty zaváděny v případě, že došlo ke snížení průchodnosti těchto tkání (např. ucpání koronárních cév či snížení průchodnosti močové trubice v důsledku zbytnění prostaty), nebo při mechanickém poškození tkání (např. výztuha jícnu v případě jeho poškození nádorovým onemocněním) [52]. Stenty jsou na požadované místo buď zaváděny v tzv. staženém stavu a následně roztáhnuty aplikací připomínající speciální balónek, nebo dojde po kontaktu s organismem ke změně jejich struktury což má za následek i změnu tvaru a roztažení na požadovaný průměr. Mezi další aplikace nitinolů v oblasti medicíny patří také vnitřní i vnější dynamické dlahy. Díky nízkému modulu pružnosti je možné tyto dlahy formovat za pokojové teploty do požadovaného tvaru, a aplikace se následně z důvodu působení tělesného tepla, které opět iniciuje změnu struktury, vrací zpět do původního tvaru. Tento postupný nárůst síly vyvolává pozitivní odezvu v tkáních malých kloubů, např. u poškozených kloubů prstů horních končetin [53].

Všechny projevy tvarové paměti jsou spojeny s elementárními změnami v krystalové mříži slitiny. Jedná se o změnu austenitu, který tvoří strukturu nitinolů za běžných podmínek, na martenzit. Dle deformace či změny charakteru prostředí dělíme martenzit na indukovaný deformací nebo na martenzit indukovaný teplotou. Pro každý typ projevu tvarové paměti je charakteristický jiný druh martenzitu ve struktuře slitiny. Martenzit vznikající při deformaci nebo z důvodu změny teploty se vyznačuje nižší hodnotou Gibbsovy energie, než měla mateřská austenitická fáze. Po změně napětíového pole případně změně teploty je opět energeticky výhodnější přítomnost austenitu a tak dochází k fázové přeměně, která je spojena se změnou tvaru. Teploty možného vzniku martenzitické struktury jsou omezeny teplotami „martenzite start“ a „martenzite finish“ a

toto rozmezí nazýváme teplotní hysterezi. Teplota martenzitické přeměny je odvislá od chemického složení slitiny, hlavně pak od obsahu niklu. Legováním nitinolů prvky, které ve struktuře substituují nikl, lze efektivně změnit teploty martenzitické přeměny, případně ovlivnit teplotní hysterezi [54].

Korozní odolnost nitinolů je především dána charakterem pasivní vrstvy, která vzniká na povrchu materiálu a působí bariérovým efektem proti působení korozního prostředí. U nelegovaných nitinolů je pasivní vrstva tvořena výhradně směsí oxidu NiO a TiO₂, kdežto u nitinolů legovaných za účelem zvýšení korozní odolnosti obsahuje pasivní vrstvy ještě další oxidy. Korozní charakteristiky nitinolu s martenzitickou strukturou se mohou lišit od těch tvořených výhradně austenitickou strukturou. Korozními zkouškami bylo ověřeno, že aplikace se strukturou tvořenou výhradně napětově indukovaným martenzitem jsou v korozních prostředích imitujících lidské tělo náchylnější ke vzniku korozního napadení, než je tomu u stejných aplikacích se strukturou tvořenou výhradně teplotně indukovaným martenzitem či u aplikací s původní austenitickou strukturou [55]. Bylo také zjištěno, že příměsi jako Cu, Hf, Zr, Nb příznivě ovlivňují korozní odolnost a u polarizačních zkoušek zvyšují potenciály průrazu resp. repasivace. Oxidy těchto prvků vytvářejí společně s NiO a TiO₂ velice kompaktní vrstvu na povrchu materiálu, která brání působení okolního prostředí efektivněji, než je tomu u nelegovaných nitinolů [56].

4.7 Korozivzdorné oceli

Kombinace příznivých mechanických vlastností, dobrá biokompatibilita, korozní odolnost, dobře zvládnutý výrobní proces a v neposlední řadě také relativně nízká cena dělají z korozivzdorných ocelí v dnešní době nejčastěji využívaný kovový materiál v oblasti medicíny. Výběr vhodné jakosti oceli pro danou aplikaci probíhá na základě kritérií, jakými jsou požadované technologické a mechanické vlastnosti, korozní odolnost, délka expozice a podobně. Pro nástroje používané při běžných lékařských činnostech, jako jsou skalpely, jehly, svorky, kleště a jiné jsou nejčastěji voleny korozivzdorné oceli martenzitické (např. EN 1.4512), případně duplexní (např. EN 1.4162), které vynikají svými výhodnými mechanickými vlastnostmi, které jsou však z pravidla na úkor korozní odolnosti. Pro konstrukci aplikací, u kterých není kladen důraz na mechanické vlastnosti, avšak je požadována odolnost vůči chemikáliím a běžným dezinfekčním prostředkům, jsou využívány korozivzdorné oceli s austenitickou maticí, nejčastěji EN 1.4301 nebo 1.4319 [57].

Ke konstrukci aplikací určených pro přímou implantaci jsou využívány taktéž austenitické oceli se zaručenou korozní odolností. Mezi takové řadíme například ocel typu 316L (EN 1.4404), která je v implantologii používána po několik dekad. Tato ocel obsahuje 16-18% Cr, 12-15% Ni, 2-3% Mo a maximálně 1% Si a 2% Mn. Označení „L“ je zkratka pro anglické „Low carbon“ tedy

pro snížený obsah uhlíku, díky čemuž je nižší riziko vzniku karbidických fází bohatých chromem podél hranic zrn a tím i náchylnost ke vzniku mezikrystalového korozního napadení. Přesné chemické složení korozivzdorných ocelí určených pro konstrukci implantátů musí být v souladu s normami ISO 5832-1, ASTM F 138 a ASTM F 139, které dále definují i tepelné zpracování, nebo mechanické vlastnosti ocelí [58].

Při působení korozního prostředí živého organismu na implantáty z těchto korozivzdorných ocelí dochází v důsledku koroze k uvolňování iontů Ni^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} a Cr^{6+} do okolního prostředí, které na jejich přítomnost reaguje patologickými změnami nebo alergickými reakcemi. Z důvodu přecitlivělosti některých pacientů především na ionty niklu, bylo nutno vyvinout oceli s podobnou korozní odolností a mechanickými vlastnostmi, avšak s jeho velice nízkým obsahem. Na konci minulého století se tak v oblasti implantologie začaly využívat oceli, u kterých je austenitická matrice stabilizována manganem a dusíkem. Jako náhrada za ocel typu 316L je používána ocel P558 (Fe-17Cr-10Mn-3Mo-0.49N-0.2C) Maximální povolený obsah niklu v chemické kompozici těchto materiálů je omezen hodnotou 500 ppm. U těchto ocelí je dosahováno podobných mechanických a korozních vlastností jako u oceli typu 316L, avšak je omezeno riziko vzniku alergických reakcí v důsledku interakce organismu s implantátem. Studiemi *in vivo* bylo zjištěno, že míra cytotoxicity těchto materiálů je výrazně nižší, než u austenitických typů ocelí typu 316 L nebo 317L [58,59].

4.8 Titan a jeho slitiny

Od první poloviny 60. let 20. století, kdy byly materiály na bázi titanu schváleny pro konstrukci implantátů, jejich oblíbenost rok od roku roste. Je tomu tak díky velice příznivému poměru mechanických vlastností a jejich biokompatibilitě. Při porovnání se zmíněnou ocelí typu 316L dosahuje titan komerčních čistot (grade 1-4) stejné pevnosti, avšak modul pružnosti těchto typů materiálů je pouze poloviční [60]. Z běžného konstrukčního hlediska se toto může jevit jako nevýhoda, z biomateriálového hlediska se však jedná o podstatnou výhodu. Byly publikovány práce, které zkoumaly vztah mezi modulem pružnosti trvalého implantátu umístěného do dutých kostí a mírou vazby okolní tkáň na tento implantát. Bylo zjištěno, že u aplikací, které mají stejnou tuhost, jako má okolní kostní tkáň, je proces osseointegrace značně rychlejší než u materiálů s vysokou tuhostí. Je tomu tak proto, že kostní tkáň ke svému růstu potřebuje být neustále a rovnoměrně zatěžována tak, aby byl dostatečně stimulován růst nových kostních buněk. Na rozhraní implantátů z materiálů s vysokým modulem pružnosti a kostní tkání naopak vzniká vazivová tkáň, která však není schopna implantát dokonale ukotvit a dochází tak k jeho častému selhání [3,61].

Normy ASTM uvádějí 6 mutikomponentních titanových slitin vhodných pro konstrukci implantátů a 4 typy komerčně čistého titanu. Kromě těchto uvádí norma také 2 základní titanové slitiny, které jsou ke konstrukci implantátů používány nejčastěji, jedná se o Ti-6Al-4V a Ti-6Al-4V ELI, kde „ELI“ je zkratka anglického „Extra Low Interstitials“, jedná se tedy o slitinu s velice nízkým obsahem intersticiálních prvků, jako jsou uhlík, kyslík, vodík, fosfor nebo dusík. Jednotlivé typy komerčně čistého titanu se od sebe navzájem liší množstvím rozpuštěných „nečistot“, které i při velmi malém množství (setiny až desetiny procent) značně ovlivňují mechanické a korozní vlastnosti. Pro komerčně čistý titan se vžil označení „Cp“ z anglického „Commercial purity“ a tzv. „Grade“ označuje míru čistoty materiálu. S rostoucím číslem gradu tedy roste jak obsah nežádoucích příměsí ve struktuře materiálu, tak i jeho pevnostní charakteristiky. Titanové slitiny se za běžných podmínek vyskytují v modifikaci α s hexagonální mříží, avšak za vysokých teplot, či v důsledku legování slitiny může vznikat ve struktuře i fáze β s kubickou prostorově centrovanou mříží. Základní mechanické vlastnosti, stejně jako fáze tvořící matici jednotlivých slitin, jsou uvedeny v Tabulce 4.2

Tabulka 4.2 Mechanické vlastnosti vybraných titanových slitin (převzato z [62,63] a upraveno)

Typ slitiny	Fáze tvořící strukturu	Modul pružnosti (GPa)	Min. mez pevnosti (MPa)	Min. mez kluzu (MPa)	Hustota (g/cm ³)	Min. tažnost (%)
CP Ti Grade 1	α	102	240	170	4.5	24
CP Ti Grade 2	α	102	345	275	4.5	20
CP Ti Grade 3	α	102	450	380	4.5	18
CP Ti Grade 4	α	104	550	483	4.5	15
Ti-6Al-4V- ELI	$\alpha + \beta$	113	860	795	4.4	10
Ti-6Al-4V	$\alpha + \beta$	113	930	860	4.4	10
Ti-6Al-7Nb	$\alpha + \beta$	114	900–1050	880–950	4.4	8–15
Ti-5Al-2.5Fe	$\alpha + \beta$	112	1020	895	4.4	15
Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd	$\alpha + \beta$	94–99	715–919	693–806	4.4	18–28
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	β	80	911	864	4.4	13.2

Současným trendem ve zpracování, které je používáno k produkci vysoce pevného titanu, je proces zvaný ECAP, při kterém je materiál zahřátý pouze pod teplotu dynamické rekrytalizace protlačován přes zahnutou zápustku. Tento způsob termomechanického zpracování vnáší do materiálu velké množství deformační energie, což vede ke vzniku nanostruktury, kdy velikost zrna dosahuje řádově stovek nanometrů. Tvar a především úhel lomení zápustky hrají v tomto procesu významnou roli, kdy i drobná změna úhlu lomení způsobí dramatickou změnu ve výsledných vlastnostech protlačovaného materiálu. Tímto způsobem jsou běžně zpracovávány nižší grady

(stupně čistoty) titanu, u kterých je změna mechanických vlastností velmi výrazná. Bylo zjištěno, že mez kluzu titanu gradu 3 byla po několikanásobném protlačování zvýšena z 390 MPa na 680 MPa, což jsou hodnoty srovnatelné se slitinami typu Ti-6Al-4V. Takto výrazného zpevnění materiálu a to téměř o 80%, při zachování více než 16% tažnosti, bylo dosaženo díky ultra jemnozrnné struktuře, kdy průměrná velikost zrna dosahovala pouze přibližně 250 nm [64,65].

Pro speciální účely jsou slinováním připravovány také aplikace s řízenou pórovitostí. Titanové aplikace s pórovitou strukturou se vyznačují mechanickými vlastnostmi, které jsou velmi podobné kostní tkáni. Jako pórotvorná látka v průběhu slinování bývá použito buď krystalické sacharózy, nebo chloridu sodného. Výhodou tohoto postupu je, že velikost póru je možno snadno řídit pouhou změnou velikosti přidaných částic. Zvýšená pórovitost povrchu samotné aplikace také zabezpečuje její dostatečné ukotvení v kostní tkáni. Nevýhodou je kontaminace samotné matrice v průběhu slinování. Jelikož je titan znám svou vysokou afinitou ke kyslíku, vodíku a uhlíku, které vznikají při tepelném rozkladu glukózy, dochází k chemické reakci mezi těmito atomy (molekulami) a samotným titanem za vzniku karbidů, oxidů a případně také hydridů titanu, které velmi nepříznivě ovlivňují mechanické vlastnosti samotné aplikace. Je-li jako pórotvorná látka použit chlorid sodný, dochází za vysokých teplot ke vzniku sekundárních fází titanu bohatých sodíkem a pak také chloridů titanu, které velmi nepříznivě ovlivňují jak mechanické vlastnosti, tak samotnou korozní odolnost [66,67].

Korozní vlastnosti titanových slitin se primárně odvíjejí od chemického složení daného materiálu a od stavu jeho povrchu. Nejvyšší korozní odolnosti v roztocích simulujícím tělní prostředí dosahuje komerčně čistý titan grade 1 a se vzrůstajícím podílem legujících prvků v celkové kompozici slitiny se korozní vlastnosti postupně snižují. Středně a vysoce legované titanové slitiny typu Ti-6Al-4V nebo Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr jsou tedy mnohem více náchylné ke vzniku bodové nebo štěrbinové koroze, než je tomu u titanu komerční čistoty [65]. Protlačovaný titan nižších gradů je sice znám svou odolností proti vzniku bodového a štěrbinového korozního napadení, která je srovnatelná s materiály připravenými běžnými metodami. Protlačované titanové materiály, a nejen ty, jsou však náchylné ke vzniku mezikrystalového korozního napadení. Je tomu tak v důsledku velké plochy hranic zrn, na které je koncentrováno velké množství povrchové energie. Při mezikrystalové korozi dochází k narušení hranic zrn a tím i snížení energie na nich vázané [68].

5 DEGRADAČNÍ PROCESY BIOMATERIÁLŮ

Biomateriály, stejně jako všechny ostatní materiály, podléhají v průběhu kontaktu s organismem degradačním procesům, které zpravidla negativně ovlivňují jejich funkčnost a životnost. Jedinou výjimkou z tohoto pravidla jsou biodegradabilní materiály, u kterých jsou tyto vlastnosti naopak vyžadovány. Možným degradačním procesům je nutno přizpůsobit design samotných aplikací tak, aby nedocházelo k předčasným selháním funkčnosti. Při návrhu je nutné dbát nejen na současný stav, avšak je třeba vzít v potaz také možnost změny charakteru zatěžování dané aplikace, nebo změnu prostředí, ve kterém je aplikace namáhána. Příkladem může být design implantátu k náhradě velkých kloubů dolních končetin, kdy je nutné kalkulovat i s možnou změnou váhy pacienta, omezení funkce jednotlivých struktur končetiny nebo řídnutí kostní tkáně [69]. Dle charakteru poškození můžeme nejčastější degradační mechanismy rozdělit do tří kategorií, přičemž především poslednímu bodu bude věnována následující kapitola, potažmo i rozsáhlá experimentální část práce.

- Opotřebení
- Porušení vlivem mechanického přetížení nebo únavy materiálů
- Korozní napadení

V praxi však nedochází k poškození pouze jedním z výše uvedených degradačních procesů. U aplikací používaných *vivo* vždy dochází minimálně ke kombinaci mechanického namáhání a korozního napadení. V závislosti na dalších okolnostech se mohou uplatňovat i další degradační mechanismy [62].

5.1 Opotřebení

Opotřebení hraje důležitou roli především u vůči sobě se pohybujících součástí, v místech jejich vzájemnému dotyku. Nejčastěji se projevuje úbytkem materiálu na styčných plochách, což může vést ke zvýšení vůlí pohybujících se součástí a tím i ke snížení celkové funkčnosti aplikace. Je-li úbytek materiálu natolik velký, že dochází k výrazné změně charakteristického průřezu, hrozí také riziko porušení aplikace vlivem přetížení, resp. možnému urychlení iniciace únavových lomů při cyklicky se měnícím silovém působení.

Opotřebení adhezí

Kloužou-li po sobě dva povrchy, vzniká v důsledku jejich vzájemného přitlaku tření. V závislosti na charakteru a průběhu působících sil mohou při tomto tření vznikat kritická místa,

kde v důsledku lokálně zvýšené teploty a velice vysokého tlaku může docházet ke vzniku tzv. studených svarů, kdy se materiál z jedné plochy oddělí a adhezí připojí k protější ploše. U tohoto procesu je nutné, aby se povrchy přiblížily na vzdálenost srovnatelnou s parametrem mřížek. Bylo zjištěno, že na tvrdosti materiálů, které jsou při tomto procesu ve vzájemném kontaktu, záleží méně než na jejich charakteristické drsnosti. V případě, že jsou kontaktu materiály s hrubě opracovaným povrchem, dochází v oblastech výstupků nerovností ke vzájemnému kontaktu a tím i adhezivnímu opotřebení. Proces opotřebení je charakteristický tím že při něm vzniká minimální množství volných částic, k transportu hmoty tak dochází pouze z jedné plochy na povrch druhé. V praxi bylo sledováno, že v případě nevhodně opracovaných součástí kloubů, kdy docházelo pod velkým tlakem ke styku pohybujících se součástí z HDPE a korozi-vzdorné oceli, vznikalo velké množství důlků či prohlubní v exponovaném povrchu polyethylenové součásti, přičemž na protilehlém povrchu implantátu z korozi-vzdorné oceli vznikaly nánosy polyethylenových částic adhezně spojených s tímto povrchem [70].

Abrazivní opotřebení

K poškození materiálů působením abraze dochází především v případě, jsou-li ve vzájemném kontaktu dvě pohybující se plochy, kdy každá má rozdílnou tvrdost. V důsledku jejich vzájemného tření dochází k pronikání výčnělků lokálních nerovností tvrdšího materiálu do struktury materiálu měkčího, přičemž v důsledku pohybu dochází k narušení povrchu materiálu s nižší tvrdostí. Tento proces produkuje velké množství částic, které se následně uvolňují do okolí. Díky předchozí plastické deformaci dochází k deformačnímu zpevnění částic vzniklých v průběhu abraze a tím i zvýšení tvrdosti. Pokud se tyto částice hromadí u styčných ploch, působí také abrazivně a celý degradační proces urychlují. Pokud dochází k abrazi uvnitř organismu, kumulují se vznikající částice v okolních tkáních, ve kterých mohou způsobovat podráždění, či dokonce vznik autoimunitních reakcí. Korozi rozpuštění těchto částic je navíc akcelerováno v důsledku kumulace deformační energie v jejich objemu. Vhodným způsobem, jakým abrazivní opotřebení minimalizovat, je samotný design materiálu, kdy by měl být kladen velký důraz na vhodnou kombinaci materiálů třecích ploch a v neposlední řadě také na charakter jejich zpracování za účelem snížit drsnost povrchů. Abrazí poškozené povrchy se vyznačují přítomností rysek vodorovných se směrem pohybu jednotlivých součástí [71].

Kontaktní únava a delaminace povrchových vrstev

Delaminace materiálu je spojena s cyklicky se opakujícím namáháním povrchu materiálu. V důsledku opakující se plastické deformace dochází k hromadění dislokací u hranic zrn

situovaných na povrchu aplikace nebo v jeho těsné blízkosti. Posléze dochází ke koalescenci (shlukování) dislokací za vzniku oválných mikrotrhlin podél hranic zrn. Dalším cyklickým zatěžováním mikrotrhlina rostou a dosáhnou-li nadkritické velikosti, jsou následně schopny se samovolně interkrystalicky šířit vodorovně s povrchem. Následkem toho dochází k odlupování povrchových zrn ve formě drobných šupinek a na povrchu materiálu vznikají charakteristické mělké důlky připomínající důlkové korozní napadení. Je-li povrch opatřen tenkou vrstvou s výrazně vyššími mechanickými vlastnostmi, než má základní materiál, šíří se trhliny primárně po hranici vrstvy a substrátu. Obsahuje-li tato vrstva částice nano rozměrů, nastává pak velký problém. Bylo dokázáno, že částice o velikosti 5 – 20 nm jsou schopny pronikat buněčnou stěnou, případně i obalem jádra buňky a způsobit tak poškození sekvence DNA v něm umístěném. Je zde tedy tendence nepoužívat aplikace opatřené vrstvami obsahující nanočástice, u kterých hrozí delaminace v důsledku cyklického zatěžování povrchu, případně opakovaného rázového zatížení [71,72].

5.2 Porušení vlivem přetížení a únavy materiálu

Téměř všechny lomy z přetížení vznikají v důsledku špatného designu součásti, kdy minimální nosný průřez v kombinaci s nedostatečnými mechanickými vlastnostmi neodpovídají charakteru zatěžování resp. velikosti působících sil. Pouze u malého procenta případů dochází k porušení lomem, kdy příčinou je nepředpokládaná událost spojená se značným přetížením aplikace. Mezi tyto události se řadí například pády, neočekávané nárazy např. při autonehodě a podobně. U těchto případů však přednostně dochází k poškození (roztříštění, vylomení) okolní tvrdé tkáně a pouze zřídka kdy samotného implantátu [73].

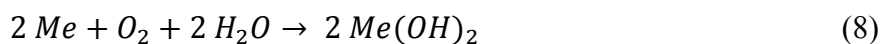
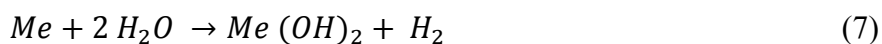
Vznik únavového poškození aplikace je také zpravidla podmíněn špatným designem nebo způsobem opracování, kdy dochází k nukleaci a následnému šíření trhlin především v okolí koncentrátorů napětí, těmi mohou být různé otvory, vruby, apod. U titanových slitin bylo pozorováno, že výrazně náchylnější k únavovému poškození materiálu jsou aplikace, které byly podrobeny plastické deformaci bez následného rekrytalizačního žíhání. Z aplikací, které jsou únavovým lomem poškozeny nejčastěji, jmenujme například Shermanovy pláty, sloužící ke stabilizaci tříštivých zlomenin velkých kostí, nebo také samoresorbční implantáty na bázi hořčíkových slitin s vysokou porózitou, kdy únavové trhliny nukleují na samotných pórech a následně se zpravidla nejkratší cestou mezi jednotlivými póry i šíří [74].

6 KOROZE JAKO DEGRADAČNÍ MECHANISMUS BIOMATERIÁLŮ

Koroze může být popsána jako samovolný elektrochemický děj, při němž dochází v důsledku interakce mezi materiálem a prostředím k přechodu látky do stabilnějšího stavu, čímž dojde ke snížení celkové volné entalpie systému. V souvislosti s biomateriály hovoříme nejčastěji o korozi ve vodných prostředích. Výjimkou může být vysokoteplotní koroze při tepelném a termomechanickém zpracování daných materiálů, kdy se výrazně projeví vliv okolní atmosféry na stav a charakter vznikajících korozních vrstev. Většina organismů obsahuje více než 70% vody, ve které jsou rozpuštěny také látky iontové povahy, které považujeme za nosiče elektrického náboje. Jsou-li brány v potaz jen kovové biomateriály, které jsou používány vně organismů, i u těchto dochází k četnému působení vodných roztoků (dezinfekce, čištění, ...), které opět zpravidla obsahují aktivní látky iontové povahy. Korozní děj probíhající ve vodném prostředí je vždy tvořen tzv. spřaženými reakcemi, oxidací a redukcí. Při tomto ději dochází k oxidaci kovu na ionty a redukcí molekul vody, přičemž produkty redukční reakce jsou mimo jiné odvislé od koncentrace kyslíku v roztoku [23]. Anodická korozní reakce (oxidace) může být obecně popsána rovnicí (4), kdy na levé straně do reakce vstupuje neutrální atom kovu a produktem reakce jsou volné elektrony a kovový iont, který je schopný reagovat s produkty vzniklými při katodické reakci (redukcí vody), která je popsána obecně reakcemi (5) pro prostředí prosté kyslíku a (6) pro prostředí obsahující kyslík.



Výsledné rovnice popisující korozi kovu jsou složené z výše uvedených dílčích elektrochemických rovnic, kdy rovnice (7) popisuje korozi silně alkalického dvojmocného kovu v prostředí bez kyslíku a rovnice (8) popisuje korozi dvojmocného kovu ve vodném prostředí s rozpuštěným kyslíkem [75].



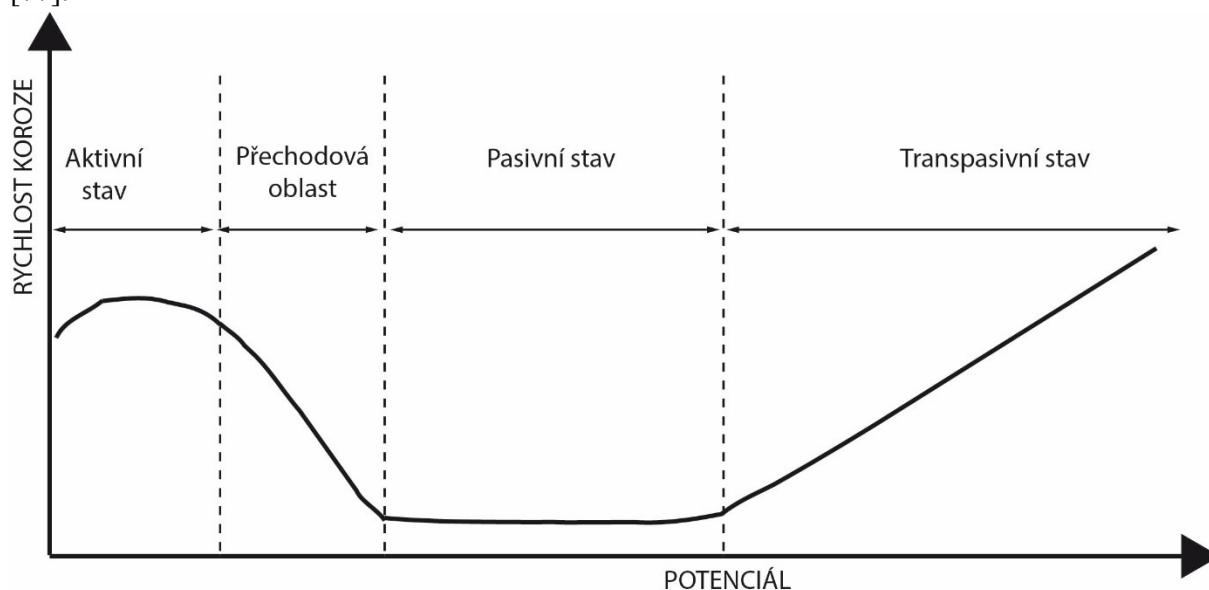
Je-li počet produkováných elektronů při oxidační reakci a spotřebovaných při reakci katodické stejný, reakce dospěla to termodynamické rovnováhy a přenášený náboj je konstantní na obou stranách rovnice. Na základě měření mnoha polarizačních křivek bylo možné seřadit ve zdravotnictví nejčastěji používané materiály dle hodnot EMS (elektromotorické napětí při zpětné polarizaci). U kovů bez pasivní vrstvy na povrchu je toto napětí blízké koroznímu potenciálu, u kovů s přítomností pasivní vrstvy se tato hodnota blíží tzv. potenciálu průrazu a přeneseně lze říci, že udává její elektrochemickou stabilitu v daném korozním prostředí. Tyto hodnoty jsou uvedeny v tabulce 6.1 a podávají prvotní informaci a možnosti korozního napadení, kdy vyšší hodnota signalizuje vyšší stabilitu materiálu a tím i nižší korozní rychlost [76].

Tabulka 6.1 Kovy dle hodnoty jejich EMS (převzato z [76] a upraveno)

Kov nebo slitina	EMS (mV vs. SHE)
Mg čistý	-1550
Zn čistý	-950
Nelegovaná ocel	-480
Co čistý	-350
Cu čistá	-30
Ocel s 13% Cr	40
Ocel s 17% Cr	75
Ag čisté	110
Ni čistý	200
AISI 302 (CrNi 18/10)	300
AISI 316L (CrNiMo 18/10/2)	480
CoCrMo slitiny	650
Au čisté	1000
Pt čistá	1450
Ta čistý	1650
Ti čistý	>3500

U kovů rozlišujeme tři základní korozní stavy, které odpovídají jejich koroznímu chování. Prvním z nich je imunita, při které kov nejeví žádné známky korozního napadení a nedochází k reakcím s okolním prostředím. Další oblastí je aktivita, při které je kov aktivně korodován, a jeho ionty mohou volně přecházet do okolního prostředí. Třetím stavem je pasivita, která je charakteristická tím, že povrch materiálu pokryt je tenkou, ale velice kompaktní vrstvou korozních produktů, tzv. pasivní vrstvou, která působí bariérovým efektem a chrání tak kov před okolním prostředím.

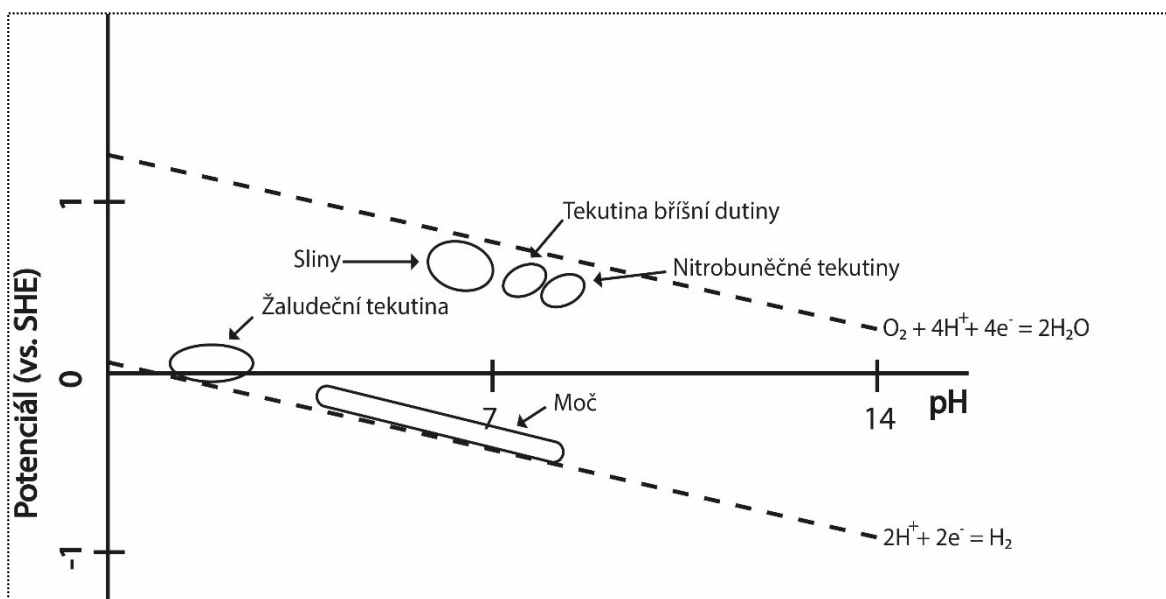
V ortodoncii jsou již po staletí používány zubní náhrady vyrobené ze zlata, které po celou dobu kontaktu s prostředím úst zůstávají v imunním stavu. V dalších oblastech medicíny jsou však upřednostňovány materiály chráněné pasivní vrstvou a to jak z ekonomického hlediska, tak z důvodu požadovaných mechanických vlastností materiálu. Je-li kov v pasivním stavu, je rychlost koroze téměř zanedbatelná (v řádech nanometrů až mikrometrů za rok), a tedy korozní poškození nijak neovlivní funkčnost samotné aplikace, a to ani po velmi dlouhém čase. Hlavním požadavkem tedy je, aby materiál v tomto stavu zůstal po celou dobu svého kontaktu s organismem. Korozní chování materiálů schopných pasivace, je znázorněno obecně na obrázku 6.1, kde je vynesena obecná závislost korozní rychlosti na potenciálu pro oblast aktivního a pasivního, resp. transpasivního stavu [77].



Obrázek 6.1 Obecná závislost rychlosti koroze pasivovatelných kovů na elektrodovém potenciálu

Stabilita kovu ve vodných prostředích s různým pH může být mimo jiné popsána také tzv. Pourbaixovým diagramem neboli $E - pH$ diagramem, který sleduje závislost mezi elektrodovým potenciálem, pH roztoku a stavem povrchu sledovaného kovu. V zásadě popisuje tento typ diagramu 3 stavy, ve kterých se může kov nacházet, tj. oblast imunity, pasivity a aktivity. Nachází-li se kov ve stavu imunity, neprobíhají na jeho rozhraní s vodným prostředím žádné korozní děje a jeho povrch zůstává beze změny. Je-li v oblasti pasivity, vznikají na jeho povrchu elektrochemicky stabilní oxidy s vysokou mírou chemické nebo fyzikální vazby na povrch kovu a tvoří tak bariéru vůči působení okolního prostředí a tak je rychlost koroze velmi nízká.

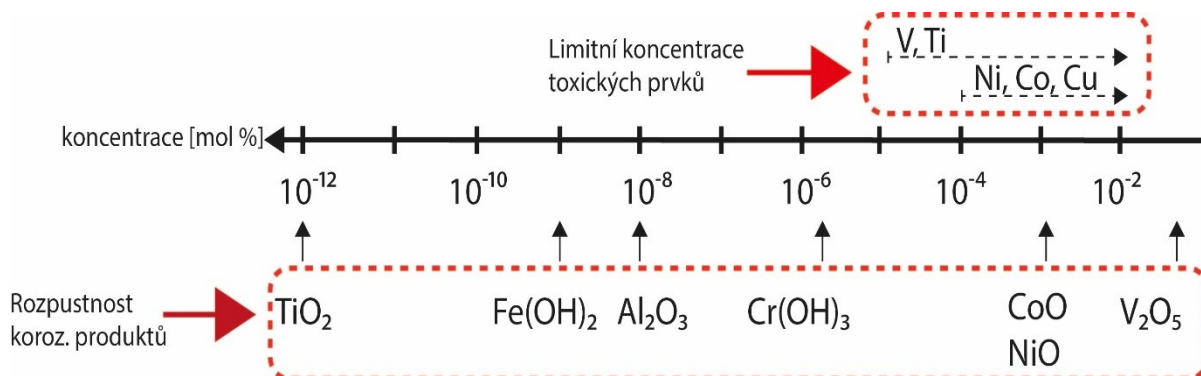
Je-li kov v aktivním stavu, na jeho povrchu elektrochemickými reakcemi vznikají produkty, které nejsou schopny povrch významně chránit a mohou být dokonce rozpouštěny do okolního roztoku. Dá se tedy říci, že v této oblasti probíhají korozní děje nejrychleji a způsobují tak nejrychlejší poškození dané aplikace. Pro materiály používané uvnitř organismu je nejdůležitější oblast E-pH diagramu ohraničená hodnotami pH 4-9 resp. ve spodní části žaludku může krátkodobě klesat až k 1,5. Hodnota potenciálů je zpravidla udávána mezi -0,5 a +1,0 V (vs. SHE). Pourbaixův diagram s vyznačenými oblastmi jednotlivých druhů tělních prostředí je možné vidět na obrázku 6.2 [62].



Obrázek 6.2 Pourbaixův (E-pH) diagram s vyznačenými regiony pro dané tělní tekutiny (vytvořeno dle [78] a upraveno)

O charakteru reakce organismu na přímý styk s kovem rozhodují nejen charakter korozních produktů vznikajících při jeho rozpuštění, ale také jejich elektrochemická stabilita a koncentrace. Je-li tedy rozpustnost korozních produktů nižší, než je limitní koncentrace jejich cytotoxicity, je pravděpodobné, že materiál nevyvolá žádné nežádoucí změny uvnitř biosystému. Avšak s roztoucí koncentrací a zvyšující se rozpustností je nutno předpokládat vznik negativní reakce organismu a to v podobě podráždění, alergie, vzniku zánětů až po chronickou otravu daným kovem. U prvků jako je Ni, Co nebo Cu které jsou obecně chápány jako toxické, se limitní koncentrace uvažuje 10^{-4} mol/litr krve. Pro V je kritická koncentrace ještě o řád níže, tedy 10^{-5} mol/litr. Avšak pokud je koncentrace těchto těžkých kovů pod hranicí

10^{-6} mol/litr, je pravděpodobnost nežádoucích reakcí zanedbatelná [76,79,80]. Rozpustnost některých korozních produktů, stejně jako limitní koncentrace vybraných kovů jsou znázorněny na obrázku 6.3.



Obrázek 6.3 Limitní toxická koncentrace vybraných prvků a rozpustnost jejich korozních produktů (částečně převzato z [79,80] a upraveno)

6.1 Rovnoměrná koroze kovových biomateriálů

Tento druh korozního napadení je u většiny kovových biomateriálů určených pro trvalé, či alespoň střednědobé použití zaznamenáván jen velmi zřídka. Korozní odolnost těchto materiálů je způsobena přítomností povrchové pasivní vrstvy, která povrch materiálu brání před dalším působením okolního prostředí. Celková koroze tak v tomto případě probíhá jen velmi krátkou dobu, než tato velice tenká vrstva na povrchu vznikne, následně je tento proces zastaven [81].

Naopak u kovových biomateriálů se schopností samovolné resorpce organismem je to nejčastěji se vyskytující se druh korozního napadení, který je charakteristický tím, že k němu dochází současně na velké ploše, což má za následek stejnoměrné rozpouštění implantátu. Celkovou rychlost rovnoměrné koroze můžeme následně definovat jako změnu průřezu sledované aplikace v čase ($\mu\text{m}/\text{měsíc}$, mm/rok , apod.), nebo jako úbytek hmotnosti dané aplikace v čase (mg/rok , g/rok), kdy tato hodnota může být vztažena buď k jednotkové ploše, či na celou aplikaci o známých rozměrech. Rovnice (9) a (10) znázorňují výpočet rychlosti koroze vztažený k tloušťce odkordovaného materiálu, nebo k hmotnosti odkorodovaného materiálu z dané plochy. Tento druh koroze umožňuje vhodně predikovat dlouhodobé vlastnosti dané aplikace, jelikož se její průřez v různých místech mění stejnou nebo alespoň podobnou rychlostí. Pokud však dojde ke změně vnějších podmínek tak, že je preferován vznik

lokalizovaného napadení, teoretická predikce životnosti takové aplikace již není spolehlivá [82].

$$r_c = \frac{\Delta x}{\Delta t} \left[\frac{\text{mm}}{\text{rok}} \right] \quad (9)$$

Kde je: r_c ... rychlost koroze

Δx ... tloušťka odkorodované vrstvy (nejčastěji v mm)

Δt ... časový úsek (nejčastěji v letech)

$$r_c = \frac{\Delta m_k}{\Delta t \cdot S_k} \left[\frac{\text{g}}{\text{rok} \cdot \text{m}^2} \right] \quad (10)$$

Kde je: r_c ... rychlost koroze

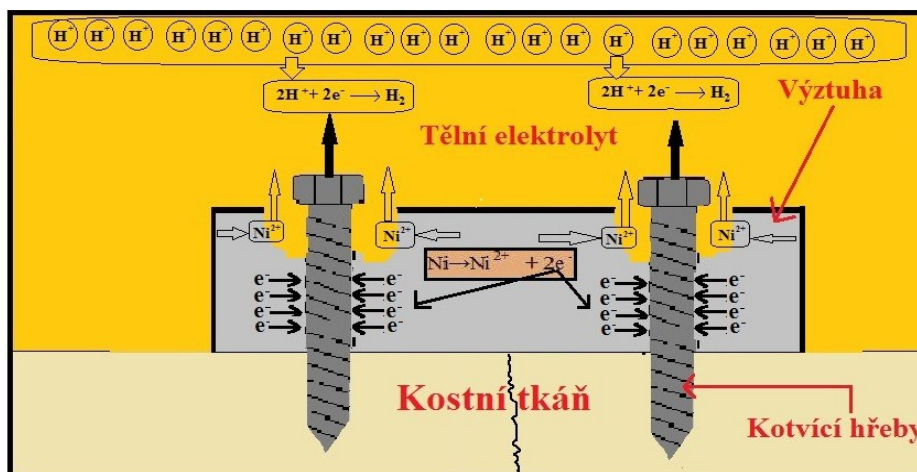
Δm_k ... hmotnost odkorodované vrstvy (nejčastěji v mm)

Δt ... časový úsek (nejčastěji v letech)

S_k ... plocha odkorodované vrstvy

6.2 Lokální koroze vlivem mikrog galvanických článků

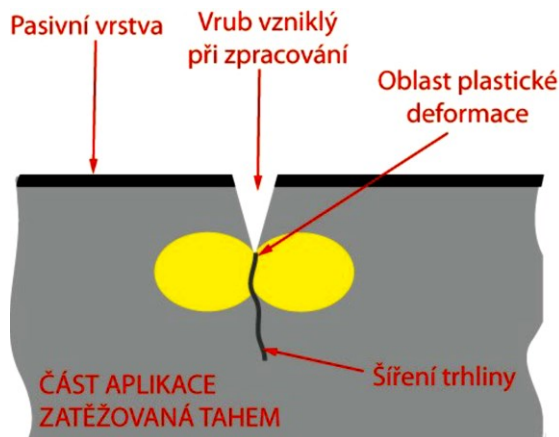
Jak již bylo řečeno, těla všech savců jsou z větší části tvořena vodou, ve které jsou mimo jiné rozpuštěny látky iontové povahy, tělní prostředí tak můžeme považovat za vodivé. Jsou-li do takového prostředí implantovány součásti rozdílného složení, v případě jejich vzájemného kontaktu umožňující průchod elektrického náboje může docházet ke vzniku galvanických článků, jejichž velikost je určena velikostí styčných ploch. Typickým příkladem je použití dočasných kloubních výztuh z korozi-vzdorné oceli, kterou jsou ukotveny šrouby či vruty z oceli s vyšším obsahem chromu. Následkem toho dochází ke vzniku galvanického článku, kdy šrouby představují katodu, a fixační plát představuje anodu, u které dochází v místě kontaktu se šrouby k anodickému rozpouštění. Korozní rychlost je tím větší, čím větší je rozdíl korozních potenciálů obou součástí. Rychlost koroze je také ovlivněna podílem ploch katody a anody. Celý proces je ilustrován na obrázku 6.4, kde je znázorněn také přechod nikelnatých kationtů do okolního prostředí.



Obrázek 6.4 Ilustrace galvanické koroze materiálu s obsahem Ni při jeho styku s ušlechtlejším kovem nebo slitinou

6.3 Korozní praskání pod napětím

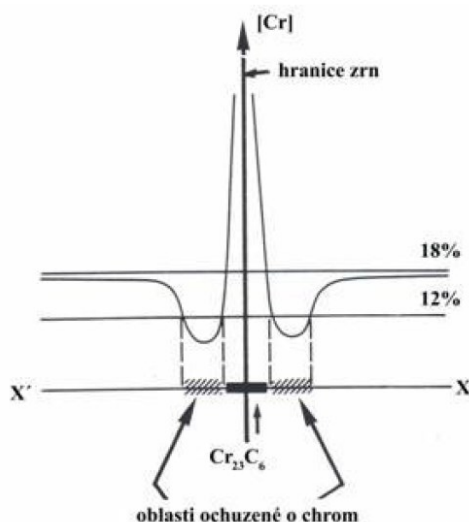
Příčinou korozního praskání je současné působení tahového napětí a korozního prostředí na povrch součásti. Trhlina nejčastěji iniciuje v místech oslabených vruby či vrypy vzniklých při předchozím zpracování. Na špici takového vrubu dochází ke koncentraci napětí a i iniciaci trhliny. Před trhlinou vzniká oblast ovlivněná plastickou deformací, která má zpravidla menší korozní odolnost, než nedeformovaný materiál a to v důsledku akumulace deformační energie. Dochází tak k přednostnímu rozpouštění čela trhliny, což urychluje její šíření. Může také docházet ke vzniku galvanického mikročlánků, kdy deformovaný materiál v okolí čela trhliny tvoří anodu o malé ploše, zbytek lomové plochy se pak stane katodou, a čímž dojde k akceleraci rychlosti šíření. Řídícím mechanismem celého procesu je rychlost pronikání korozního prostředí do trhliny a odvod rozpustných korozních produktů mimo trhlinu. Proto jsou ke koroznímu praskání mnohem náchylnější součásti dynamicky zatěžované, než součásti se statickým zatížením. Při dynamickém zatěžování je při otevření trhliny do prostoru pod tlakem nasáván korozní roztok, a při uvolnění napětí dochází k vypuzení korozních produktů společně s prostředím. Pokud se proces cyklicky opakuje, je nutné vzít v potaz také vznik únavového porušení [83]. Na obrázku 6.5 je znázorněna aplikace zatěžovaná tahem, u které dochází ke koroznímu praskání, kdy se trhlina po poškození pasivní vrstvy šíří do materiálu kolmo ke směru zatěžování



Obrázek 6.5 Ilustrace rozvoje trhliny při korozním praskání

6.4 Mezikrystalové korozní napadení

K tomuto druhu korozního napadení dochází především u korozivzdorných ocelí, výjimečně pak také u kobaltových slitin nebo hořčíkových slitin tvářených za studena. U slitin, jejichž korozní odolnost je zajištěna pasivní vrstvou oxidů chromu, dochází ke vzniku lokálního korozního napadení v důsledku snížení obsahu chromu v některých částech struktury. V důsledku špatného tepelného zpracování nestabilizovaných korozivzdorných ocelí s obsahem uhlíku nad $\sim 0,01$ at. % difunduje uhlík k hranici zrn, kde dochází k reakci s chromem za vzniku karbidů chromu. Tím je však tuhý roztok v oblasti hranic zrn ochuzen o chrom, a pokud jeho koncentrace v tuhém roztoku klesne pod 12 %, není již zaručena dostatečná korozní odolnost a korozní napadení se tak primárně bude šířit podél hranic zrn. Byl také popsán mechanismus vzniku galvanických korozních článků v trhlinách vzniklých mezikrystalovou korozí. U hořčíkových slitin určených pro použití v oblasti implantologie je příčinu mezikrystalové koroze sít'oví sekundárních fází vznikající také podél hranic zrn v kombinaci s nedostatečným tepelným zpracováním materiálu[39,83]. Z obrázku 6.6, na kterém je znázorněna závislost obsahu chromu v matici na vzdálenosti od hranice zrn, je jasné patrné, že oblast v blízkém okolí hranic zrn není dostatečně korozně chráněna (obsah chromu v tuhém roztoku podél hranic zrn klesá pod kritickou hranici 12%). Vhodnou obranou proti zcitlivění hranic zrn, a tím i zamezení vzniku mezikrystalového korozního napadení je buď přizpůsobení parametrů žíhání těmto požadavkům, nebo upravení složení materiálu. Ve druhém případě je vhodné snížit obsah uhlíku v matici, pokud toto není možné z důvodu požadavků na mechanické vlastnosti materiálu, je vhodné legovat materiál kovem s vyšší afinitou k uhlíku, např. titanem.



Obrázek 6.6 Závislost obsahu chromu na vzdálenosti od hranice zrna při špatně zvolených parametrech žihání (převzato z [84] a upraveno)

Titan s uhlíkem za vysoké teploty tvoří karbidy ochotněji a tím brání ochuzení matrice o chrom. Ve zdravotnické praxi se nejčastěji používá stabilizovaná ocel AISI 317L, u které ani v důsledku nedodržení žhacích parametrů nehrozí tak velké riziko vzniku mezikrystalového korozního napadení [84].

6.5 Bodová koroze (Pitting)

Bodovou korozi rozumíme lokalizované korozní napadení části povrchu za vzniku korozních bodů nebo důlků, přičemž zbytek povrchu nevykazuje téměř žádné korozní napadení. Pro tento druh napadení se také vžil anglický název „pitting“. Bodová koroze je v porovnání s ostatními druhy korozního napadení biomateriálů považována za jeden z nejnebezpečnějších druhů koroze, jelikož je v praxi velmi těžké ji odhalit, měřit nebo ji zamezit. Pitting se zpravidla vyskytuje u materiálů, jejichž povrch je chráněn pasivní vrstvou, v oblasti medicíny bývá tedy nejčastěji pozorován u titanových a kobalt-chromových slitin nebo korozivzdorných ocelí. Odolnost vůči bodové korozi je podmíněna také stavem jeho povrchu, kdy leštěný povrch bývá napádán méně, než povrch hrubě opracovaný, což bylo potvrzeno předešlými studiemi [85].

Agresivita prostředí, hlavně pak přítomnost halogenidových iontů v roztoku, také nepříznivě ovlivňuje odolnost vůči bodové korozi. Je tomu tak proto, že halogenidové ionty, zvláště pak ionty fluoru a chloru mají schopnost nahradit atomy kyslíku z oxidické pasivní vrstvy, jejíž kompaktnost je tímto narušena. Korozními produkty pak bývají v polárních rozpouštědlech dobře rozpustné látky (halogenidové soli a komplexy) s iontovou vazbou, které

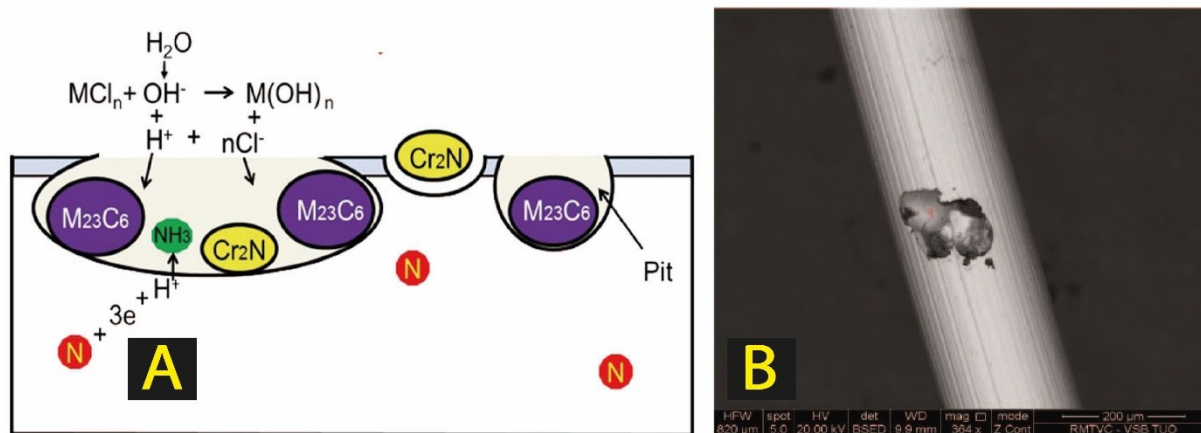
se zpravidla nehromadí v okolí korozního důlku, ale dochází k jejich přenosu do okolního prostředí, kde mohou vyvolat nepříznivou odezvu okolního biosystému [86].

Je-li jednou pasivní vrstva takto narušena, vzniká korozní mikročlánek mezi aktivovanou částí povrchu a okolní, nenarušenou pasivní vrstvou, kdy neporušená pasivní vrstva tvoří katodu a vrstva porušená působením halogenidových iontů se chová jako anoda. V místě korozního důlku dochází k transportním jevům a tím zvyšování koncentrace aktivních iontů, což vede ke snížení hodnoty pH roztoku uvnitř důlku. Jelikož jsou korozní důlky velmi malé, dochází k velmi pomalé výměně korozního roztoku, jehož objem se v důsledku špatné difúze korozní produktů ven z důlku může těmito produkty částečně zaplnit. Uvnitř korozního důlku tedy vzniká prostředí s vysokou agresivitou, je tedy nepravděpodobné, že by zde došlo ke znovuoobnovení pasivní vrstvy a opětovnému snížení korozní rychlosti. Navíc do místa korozních bodů je soustředěn téměř veškerý korozní proud, takže je rychlost koroze v těchto místech mnohonásobně vyšší, v porovnání s rychlostí celkové koroze je zde rozdíl až v několika řádech [83].

V případě titanových slitin, ale i korozivzdorných ocelí, bývá napadení bodovou korozí často iniciováno v místech, kde povrchová struktura obsahuje částice sekundárních fází, jejichž elektrodový potenciál je více ušlechtilý v porovnání se zbytkem struktury. Tyto částice se tedy chovají jako katody, okolní matrice nebo pasivní vrstva pak jako anoda a dochází k jejímu primárnímu rozpouštění. V případě titanu a jeho slitin se nejčastěji jedná o karbidy nebo hydridy titanu, vznikající při primárních a sekundárních metalurgických procesech, případně při tepelném zpracování. U korozivzdorných ocelí mohou pitting iniciovat částice sekundárních fází bohatých chromem, tj. karbidech, nitridech nebo hydridech chromu, případně také nečistoty, jimiž byl povrch kontaminován v průběhu zpracování materiálu. Tuhý roztok v okolí těchto částic navíc bývá ochuzen o chrom a je tak náchylnější ke vzniku lokálního napadení [87]. Obrázek 6.7 (A) schematicky zobrazuje korozní děje doprovázející vznik pittingu u korozivzdorné oceli v organickém prostředí s obsahem dusíku a chloridů, obrázek 6.7 (B) pak ilustruje povrch drátu z nitinolu napadený bodovou korozí.

Tento druh korozní napadení u kovů určených pro implantologii však může být také úmyslně vyvolán k vytvoření charakteristických nano (případně submikro) struktur na povrchu daných aplikací. Při vhodně nastaveném procesu je možné získat struktury s výbornou mírou biokompatibility a výhodnými technologickými vlastnostmi. Samotná technologie, možnosti její využití, probíhající chemické reakce a výsledné elektrochemické i vybrané technologické a

mechanické vlastnosti jsou v této práci diskutovány a je jim věnována jedna z kapitol o povrchových úpravách kovových biomateriálů (viz kapitola 12).



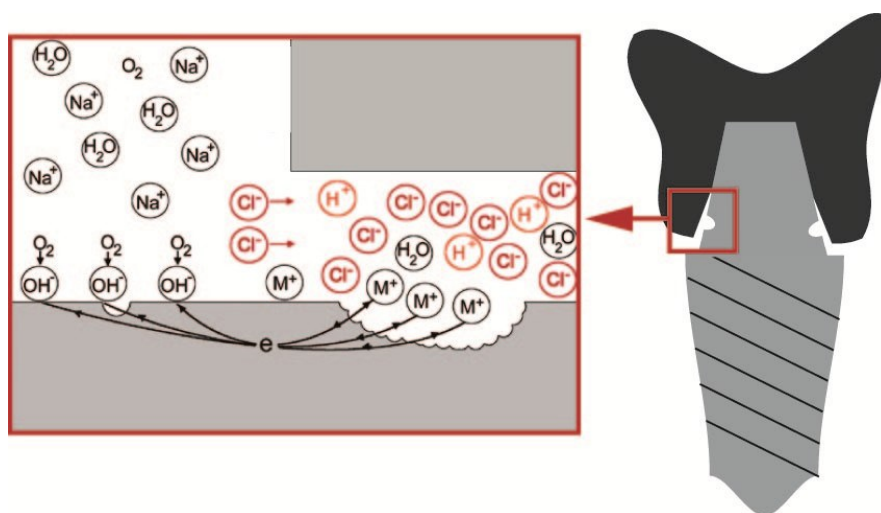
Obrázek 6.7 (A) Princip vzniku důlkové koroze na povrchu korozivzdorné oceli (částečně převzato z [88] a upraveno), **(B)** Projev bodové koroze na drátku z NiTi slitiny

6.6 Štěrbínová koroze

Napadení biomateriálů štěrbinovou korozí můžeme sledovat především u implantátů složených z několika částí, kde mezi jednotlivými díly vzniká štěrbina, jejíž šířka je násobně menší než její délka, dále je ke vzniku korozní štěrbině zapotřebí trvalého umístění aplikace ve vodivém roztoku s obsahem kyslíku. Vzniká-li na rozhraní dvou součástí štěrbina, jejíž šířka je menší než 10 µm, je nutno počítat s rizikem vzniku korozního napadení uvnitř této štěrbině. Při tomto rozměru štěrbině je již omezena difuze částic mezi objemem štěrbině a vnějším prostředím. Štěrbínovou korozi součástí implantátu v prostředí organismu můžeme rozdělit do 3 základních etap. Během první etapy dochází k depolarizaci kyslíku rozpuštěného v roztoku uvnitř štěrbině za vzniku velmi tenkého filmu korozních produktů na vnitřním povrchu materiálu. Tato etapa probíhá velmi krátce a tak je veškerý kyslík z okolní tkáně vyčerpán řádově během několika minut až hodin po implantaci. Během druhé etapy probíhá depolarizace kyslíku na vnější straně štěrbině, uvnitř štěrbině začíná probíhat anodické rozpouštění. Aby mohl být kompenzován náboj kationtů, vznikajících uvnitř štěrbině, jsou do ní elektrostatickými silami vtahovány anionty z vně štěrbině, nejčastěji se pak jedná o hydroxidové a halogenové ionty, jejichž koncentrace uvnitř štěrbině tak s časem rychle roste. Během třetí fáze je uvnitř štěrbině ustavena nová rovnováha spojená s hydrolýzou vody, okyselením vnitřního prostředí, navíc koncentrace halogenidových iontů uvnitř štěrbině

dosahuje nadkritických hodnot. Kov, který byl do té doby ve stavu pasivity, tak přechází do aktivního stavu a dochází k jeho akcelerovanému rozpouštění. Třetí fáze štěrbinové koroze je demonstrována na obrázku 6.8, kde je znázorněn zubní implantát se štěrbinou v oblasti Morseho kuželem na kterém je nasazena korunka [89].

Vznik štěrbinové koroze byl dokumentován i u jedné z prvních totálních kyčelních endoprotéz, kdy docházelo ke koroznímu napadení kobalt-chromové slitiny těsně pod úrovní kosti a došlo tak k přenosu iontů kobaltu do okolní tkáně. Dle studií bylo zjištěno, že rovněž u nynějších implantátů dochází ke vzniku štěrbinové koroze, v závislosti na použité kombinaci materiálů a technologii zpracování se jedná o 16-35% všech totálních náhrad kyčelních kloubů, u kterých byla pozorováno lehké až střední napadení štěrbinovou korozí. Při použití dočasných výztuh ve formě vnitřních fixátorů kostí, studie informují až o 75% napadených aplikací na rozhraní šroub / výztuha [90,91].



Obrázek 6.8 Princip štěrbinové koroze a její znázornění u zubního implantátu (částečně převzato a vytvořeno dle [92,93])

7 POVRCHOVÉ ÚPRAVY KOVOVÝCH BIOMATERIÁLŮ

Korozní a především biologické vlastnosti materiálu jsou determinovány stavem a charakterem styčného povrchu. Mezi základní sledované aspekty při úpravách patří např. drsnost povrchu, jeho tvrdost a tvar, nebo jeho chemická a biologická aktivita. Změnou těchto parametrů je velmi snadné dosáhnout i změny biologické odezvy organismu. Bylo zjištěno, že povrchy inertních kovových biomateriálů jsou při kontaktu s organismem samovolně obkloповány pouze fibrilární (vazivovou) vrstvou tkáně, která implantát drží pevně na místě, ale nedochází k interakci a vzniku chemicko-mechanické vazby buněk na povrch implantátu. Tohoto aspektu je především využíváno při konstrukci dočasných tělních výztuh a fixátorů, které je díky tomu z těla snadné opětovně vyjmout. Naopak v případě použití bioaktivních povlaků, dochází ke vzniku vazby buněk na daném povrchu a prorůstání tkáně do výběžků povrchové drsnosti. Tato vazba bývá natolik pevná, že danou aplikaci je zpravidla z organismu obtížně vyjmout a při samotné extrakci dochází i k drastickému porušení okolních tkáňových struktur [92,94,95] .

Vhodně zvolenou metodou úpravy lze výrazně zlepšit mechanické, technologické, biologické nebo korozní vlastnosti materiálu tak, aby daná aplikace splňovala nároky na ni kladené. Z konstrukčního hlediska lze například použít substrát s výhodnými technologickými a mechanickými vlastnosti, který lze povrchovou úpravou modifikovat tak, aby pozitivně interagoval s okolním organismem a odolával koroznímu napadení.

Základním cílem většiny povrchových úprav kovových biomateriálů určených pro výrobu trvalých implantátů je zlepšit adhezi buněk a celkově zvýšit bioaktivitu upraveného povrchu. U materiálů určených k výrobě dočasných výztuh poškozených tkání je naopak žádoucí, aby ke vzniku trvalých spojení mezi tkání a výztuhou nedocházelo z důvodu nutnosti extrakce této aplikace. Povrch takových aplikací je tedy opatřen vrstvou, která snižuje adhezi buněk na povrch implantátu [95]. Nejčastěji využívané povrchové úpravy kovových biomateriálů můžeme rozdělit do následujících kategorií:

- Mechanické úpravy povrchu
- Povlakování a povrchová iontová implantace
- Chemické a elektrochemické úpravy povrchu
- Biochemické úpravy a metoda sol-gel

7.1 Mechanické povrchové úpravy

Tato kategorie úprav se řadí mezi nejčastěji používané a zároveň mezi ty nejméně ekonomicky a technologicky náročné, avšak má na charakter povrchu stejný vliv, jako další uvedené skupiny, a to především v makro měřítku. Mezi nejčastěji volené úpravy patří např. dokončovací fáze obrábění, broušení, leštění (v praxi často zvané lapování), tryskání nebo kuličkování. Všechny tyto úpravy jsou voleny zpravidla za účelem změny drsnosti povrchu a některé jsou spojeny s odstraňováním části materiálu z povrchu. K poslední fázi obrábění je vhodné použít nástroje ze slinutých karbidů, případně z technického diamantu tak, aby byla snížena možnost kontaminace povrchu nežádoucími prvky nebo látkami (např. kobaltem z plátků ze slinutých karbidů). K broušení a leštění jsou pak používány výhradně brusné a leštící pasty s obsahem keramických částic, resp. koloidního roztoku obsahující částice technického diamantu [96].

U materiálů, jejichž povrch není opatřen žádným povlakem, se předpokládá využití v jemně broušeném nebo leštěném stavu, neboť ten nejlépe odolává koroznímu napadení. S klesající drsností se však snižuje i adheze buněk na volný povrch, a tak roste riziko nedostatečné stability implantátu ve tkáni. Proto se velmi jemné leštění vyžaduje pouze na místech, které nejsou v přímém kontaktu s tkáněmi, tedy nejčastěji v místě styku dvou dynamicky se pohybujících součástí a na jiných třecích plochách, kde je tak docíleno snížení frikčního koeficientu a omezení abraze těchto ploch. Naopak v místech, kde je požadována zvýšená drsnost, je použito tryskání ostrohrannými částicemi nejčastěji keramického charakteru, opět z důvodu možné kontaminace povrchu nežádoucími kovy. Takto tryskaný povrch pak vykazuje vysokou drsnost a je zároveň docíleno zvětšení volného povrchu vhodného k adhezi okolních buněk. Kuličkování je u implantátů prováděno pouze v místech, kde je předpokládán rozvoj únavového porušení a tak je toto riziko sníženo vnesením tlakové deformace do horních vrstev materiálu. Pokud je však vneseno příliš velké tlakové napětí a deformace je příliš velká, hrozí riziko rozvoje trhlin v materiálu pod deformovanou vrstvou v důsledku vzniku tahových a smykových napětí v určité hloubce pod povrchem při zachování celkové silové rovnováhy. Trhliny se následně šíří na rozhraní deformovaný/nedodeformovaný materiál a může tak dojít až k delaminaci takto upravené kuličkované vrstvy a jejímu „odloupnutí“ z materiálu [97,98].

7.2 Povlakování a povrchová iontová implantace

Tuto skupinu povrchových úprav můžeme opět rozdělit do několika podskupin dle charakteru procesu povlakování a typu vznikající vrstvy.

Povrchová implantace iontů

Při tomto procesu dochází k urychlení iontů požadovaných prvků a jejich „vystřelení“ na substrát vysokou rychlostí. Má-li iont dostatečnou energii, nedochází k jeho zachycení na poslední krystalové rovině, ale je schopný proniknout do povrchových vrstev materiálu. Kinetická energie této částice ovlivňuje především maximální hloubku, do které může částice proniknout. Uvažujeme-li stejnou rychlost částic, je pak jasné, že lehké ionty (dusík, bór,...) pronikají do menší hloubky, než ionty některých kovů (titan, yttrium, tantal, ...) a to z důvodu jejich nízké hmotnosti a tím i nízké kinetické energie. Tímto způsobem je možné výrazně měnit elektrochemické, mechanické i biologické vlastnosti povrchu. Příkladem může být iontová implantace iontů titanu nebo tantalu do povrchu vrutu z korozivzdorné oceli, kdy je běžně dosahováno tloušťky ovlivněné vrstvy do 50-100 nm, avšak tato vrstva se vyznačuje výrazně vyšší korozní odolností a biologická aktivita takového povrchu obohaceného titanem je v porovnání s povrchem z korozivzdorné oceli řádově vyšší. Tato technologie je vhodná také pro vytváření povlaků na materiálu, kdy jsou ionty urychlovány na nižší rychlost a dochází k jejich kumulaci na volném povrchu a vytvoření samostatné vrstvy. Dle charakteru použitých iontů však není vhodné vytvářet vrstvy tlustější než několik jednotek mikrometrů. Výhodou této metody je možnost implantace iontů různých prvků na substrát simultánně, kde spolu mohou následně reagovat a vytvořit tak další fáze s výhodnými vlastnostmi. Příkladem simultánní implantace iontů titanu a dusíku o nízké rychlosti, kdy dojde k vytvoření vysoce tvrdé a pevné vrstvy nitridu titanu s dobrou adhezí k substrátu [99].

Přímé povlakování povrchu

Mezi nejjednodušší metody úpravy povrchů patří i přímé povlakování, kdy jsou látky nanášeny přímo na povrch mechanickými procesy a je tak možné povlakem pokrýt i povrchy s prohlubněmi či jinak mechanicky poškozené. Tato metoda je také vhodná k povlakování částí komplikovaného tvaru. Povlak je možné nanášet buď přímým ponorem do lázně, nebo je možné povlakovací suspenzi nanést na povrch rozprašováním [100].

Výhodou této metody je dobrá adheze vrstvy k substrátu ihned po odpaření rozpouštědla. Adheze však může být ještě dále zlepšena následným tepelným zpracováním vrstvy. Suspenzi

pro přímé povlakování je možné taktéž modifikovat přídavkem bioaktivních látek nebo částicemi bioaktivního charakteru (např. hydroxyapatit). Novinkou mezi možnostmi přímého nanášení povlaků je využití metod elektrospiningu, kdy je prekurzor polymeru rozpuštěn v organickém rozpouštědle a následně v elektrickém poli přeměněn na tenká vlákna a nanesen na povrch substrátu [101].

Metody PVD a CVD

Techniku PVD, tedy depozici vrstev fyzikálními metodami řadíme mezi pokročilé úpravy povrchu, kdy jsou pevné látky určené k nanášení převedeny ve vakuu nebo ochranné atmosféře do plynného stavu a následně v elektrickém poli nasměrovány na povrch substrátu. Touto metodou je možné nanášet především kovy, jelikož odpařování probíhá za působení vysokého napětí a je požadovaná dobrá vodivost odpařovaného materiálu. Hlavními výhodami PVD metod jsou mimo jiné dobrá adheze povlaků k substrátu a nižší teplota nanášení. U metody CVD se využívá prekurzorů vrstvy v plynném stavu a nanášení probíhá řízenou chemickou reakcí plynu se substrátem. Metodou CVD lze nanášet jako kovové povlaky, tak především polymerní povlaky s řízenou degradační schopností, kdy prekurzory bývají plynné organické látky. U obou metod (PVD i CVD) se v závislosti na charakteru substrátu a nanášených vrstev maximální tloušťka vrstvy pohybuje v rozmezí desítek až stovek mikrometrů [102].

Žárové nástřiky

Tato technika je využívána především k nanášení částic kovové a keramické povahy na tepelně odolné materiály, nejčastěji pak kovového charakteru. Nanášené částice jsou tlakovým plynem foukány skrz elektrický oblouk nebo plazmový hořák, kde dochází k natavení jejich povrchu a následně jsou horkým plynem unášeny k povrchu substrátu, kde po jejich kontaktu s povrchem dojde k natavení substrátu v okolí dopadu částice a vzájemné difuzi látek oběma směry a vzniku chemických vazeb mezi nanášenými částicemi a substrátem. Běžnou praxí je žárový nástřik částic hydroxyapatitů na implantáty z titanových nebo kobalt-chromových slitin, používaný ke zvýšení jejich bioaktivity. Tloušťky takto nanesených vrstev se pohybují v závislosti na požadovaných vlastnostech vrstvy v rozmezí stovek mikrometrů až jednotek milimetrů. Výhodou této metody je možnost přípravy vysoce porézních vrstev s velkým měrným povrchem, což má pozitivní vliv na ukotvení materiálu v tkáni, případně na mechanické vlastnosti této vrstvy, kdy vyšší porozita vede ke snížení modulu pružnosti vrstvy a tím i podobnému chování jaké vykazuje kostní tkáň [103,104] .

Povlaky vzniklé metodami práškové metalurgie

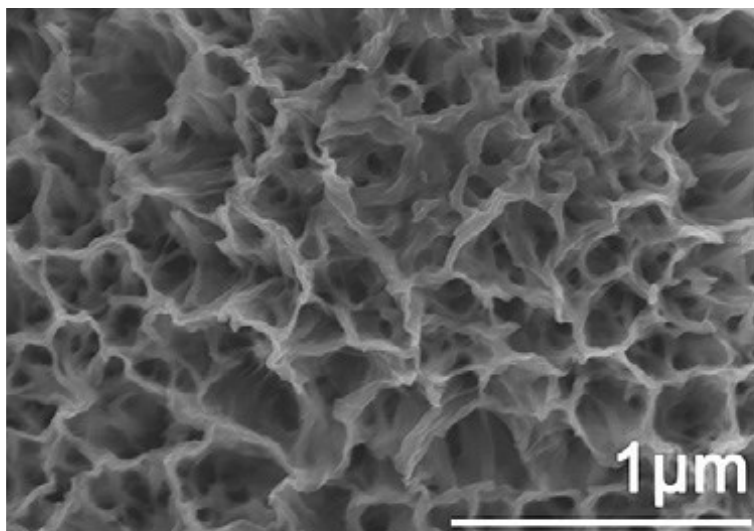
Za účelem zvýšení drsnosti a tím i zvětšení měrného povrchu aplikací z kovových biomateriálů je možné použít také metod práškové metalurgie. Základem tohoto procesu je umístění substrátu do formy a jeho „obsypání“ požadovaným práškem. Prášek je dle požadované porozity povrchu zhutněn a celá aplikace je pak slinována. Tuto metodu je možné využít je v případě použití teplotně stabilních materiálů, nejčastěji se opět jedná o povlakování korozivzdorných ocelí a kobaltových slitin prášky tantalu a titanu nebo jeho slitin. Při slinování dochází mimo jiné k difuzi atomů oběma směry a tím i k vytvoření kovových vazeb mezi substrátem a částicemi povlaku, čímž je zajištěna dobrá adheze k povrchu a tím a další mechanické vlastnosti vrstvy [105] .

7.3 Chemické a elektrochemické úpravy povrchu

Chemické úpravy

Chemické metody úpravy povrchů ovlivňují na rozdíl od některých předchozích způsobů pouze technologické, korozní a biologické vlastnosti, nedají se jimi výrazně ovlivnit mechanické vlastnosti povrchu z makro pohledu. Chemickými metodami lze také odstranit chemickou nebo biologickou kontaminaci povrchu, čehož až na výjimky předchozí metody nejsou schopny. Základním principem chemické úpravy povrchu je interakce chemické lázně s upravovaným povrchem a do jisté míry vznik lokalizovaného korozního napadení, kdy korozními produkty jsou látky s různou mírou rozpustnosti v dané lázni, takže zůstávají částečně adsorbovány nebo přímo chemicky svázané s povrchem a mohou tak ovlivnit především jeho biologické a korozní vlastnosti.

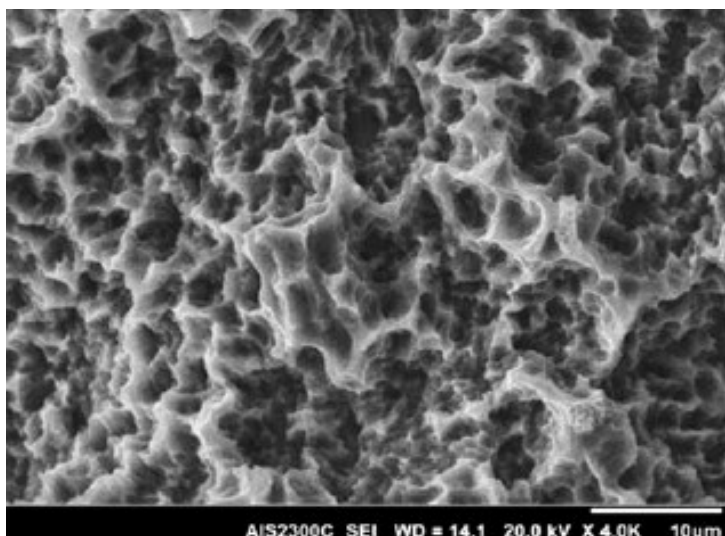
Při chemickém zpracování kovových biomateriálů v lázních obsahující peroxid vodíku vznikají na volném povrchu struktury tvořené korozními produkty na bázi komplexních oxidů a hydroxidů. Tato vrstva může nabývat tloušťky v rozmezí desítek nm až jednotek μm v závislosti na délce působení peroxidu a charakteru materiálu. Příklad povrchu titanového substrátu umístěného po 90 minut v roztoku koncentrovaného H_2O_2 je ilustrován na obrázku 7.1 [106]. Jsou-li kovové biomateriály záměrně vystaveny působení roztoků silných oxidačních kyselin (H_2SO_4 , HNO_3 ,...), vzniká na jejich povrchu oxidická vrstva s výhodnými korozními vlastnostmi o tloušťce do 100 nm. Tento postup je nazýván chemickou pasivací a je normován např. v ASTM F86 – 13. Uvedený postup slouží také k oxidaci všech případných kontaminantů na povrch a částečné sterilizaci povrchu.



Obrázek 7.1 Povrch Ti substrátu po 90 minutách exponovaného v roztoku H_2O_2 , (převzato z [106] a upraveno)

V případě použití silných halogenidových kyselin bez obsahu kyslíku, dochází přednostně k lokálnímu vzniku korozního napadení a tím i vzniku malých důlků a jamek, které zvyšují měrnou plochu volného povrchu.

Nevýhodou při nevhodně nastavených parametrech tohoto procesu při použití silných kyselin je možnost napadení hranic zrn a tím i iniciace především únavových trhlin blízko povrchu při následném mechanickém zatěžování aplikace. Příklad povrchu titanového substrátu leptaného ve směsi kyseliny fluorovodíkové a dusičné je zobrazen na obrázku 7.2 [107].



Obrázek 7.2 Povrch Ti substrátu po leptání ve směsi HF a HNO_3 s o vysokým počtem korozních bodů a důlků (převzato z [107] a upraveno)

Při vystavení většiny kovových biomateriálů uvedeným roztokům kyselin vzniká na jejich površích komplex oxidů a hydroxidů podobného charakteru a morfologie jako je tomu při působení H_2O_2 , avšak tyto korozní produkty vykazují vyšší stabilitu a zpravidla i vyšší bioaktivitu, kterou lze dále zlepšit následným tepelným zpracováním, kdy dochází k rozkladu hydroxidů za vzniku nižších oxidů daných kovů, které navíc vykazují vyšší elektrochemickou stabilitu povrchových struktur. Dále mohou vznikat komplexní sloučeniny kovů obsažených v hydroxidech a kovů ze substrátu (např. titanáty sodné při alkalizaci v NaOH). Touto metodou upravené povrchy se jeví jako nejvhodnější pro další nanášení povlaků se specifickou biologickou funkcí, např. povlaky kalciumfosfátů nebo hydroxyapatitů metodou přímého povlakování nebo metodou sol-gel, kdy částice mohou precipitovat právě v objemu vzniklých důlků a zajistit tak dobré adhezni spojení povlaku a substrátu. Tloušťka takto vzniklých vrstev se může pohybovat mezi stovkami nm po jednotky μm [108].

Elektrochemické úpravy

Základním principem elektrochemických metod úpravy biomateriálů je připojení upravované součásti do okruhu s elektrickým polem a následná imerze v charakteristických roztocích. Při tomto procesu dochází v důsledku nuceného průchodu proudu povrchem konkrétní aplikace především k akceleraci probíhajících reakcí a zkrácení časové náročnosti povrchových úprav. Vhodným nastavením parametrů elektrického obvodu je však do jisté míry ovlivnit charakter vznikající vrstvy, její tloušťku, chemické nebo fázové složení, morfologii, topografii povrchu nebo technologické a funkční vlastnosti povrchu. Dle charakteru roztoku a parametrech elektrického obvodu mohou těmito metodami vznikat vrstvy o tloušťce od několika nm po řádově desítky μm [109]. Elektrochemické úpravy lze rozdělit do dvou skupin.

Je-li součást připojena v okruhu ke kladné elektrodě, jedná se tzv. anodizaci, kdy na exponovaném povrchu kovů s pasivní vrstvou dochází k lokálnímu koroznímu napadení a vzniku korozních produktů na bázi oxidů. Roztoky pro tento typ úprav bývají zpravidla podobné těm pro chemické úpravy a jejich základem bývají buď silné oxidační kyseliny, nebo kyseliny schopné efektivně narušit pasivní vrstvu (H_2SO_4 , HNO_3 , HF , ...) zpracovávané části.

Je-li součást v elektrickém okruhu připojena k záporné elektrodě, může docházet na jejím povrchu k redukci kladných iontů z roztoku podobné galvanickému pokovení, nebo k syntéze složitějších látek na bázi keramiky např. kalcium fosfátů, hydroxyapatitů, kdy zde dochází k vzájemným reakcím polárních nebo disociovaných molekul [110].

Další z metod elektrochemické úpravy je tzv. a metoda (u anglického Micro Arch Oxidation), kdy je aplikace připojena ke zdroji střídavého elektrického proudu. Mezi touto aplikací a protielektrodou bývá v roztoku s omezenou vodivostí zapálen v důsledku vysokého napětí jiskrový výboj, který je schopný natavit povrchové vrstvy dané aplikace a způsobit jejich reakci s látkami obsaženými v roztoku. Na takto upraveném povrchu vznikají zpravidla vrstvy keramické povahy s vysokým obsahem oxidů daného kovu a částice bioaktivní keramiky, které mají svůj původ v látkách rozpuštěných v roztoku [111].

• Biochemické úpravy a metoda sol-gel

Při biochemických úpravách dochází k interakci mezi danou součástí a organickými látkami, zpravidla rozpuštěnými v simulovaných tělních roztocích. Při těchto dějích může principiálně docházet ke třem situacím, tj. k fyzikálně-chemické adsorpci biologických látek na povrchu, vzniku kovalentní vazby mezi povrchem aplikace a biologickými látkami nebo vnikání organických látek do povrchových struktur aplikace. Při adsorpci aktivních biologických látek na povrchu dochází k jejich hromadění u volného povrchu aplikace v důsledku působení mezimolekulárních sil, především pak působením Van der Waalsových sil nebo méně často vznikem vodíkových můstků mezi povrchem aplikace a těmito látkami. Výhodou je snadná desorpce látek při změně charakteru prostředí (např. po umístění do organismu). Nevýhodou může být jen omezená tloušťka těchto vrstev, kdy na povrchu může vzniknout zpravidla jen jedna molekulární vrstva těchto látek. Vznikají-li mezi povrchem a organickými látkami kovalentní vazby, má ukotvení těchto látek trvalejší charakter a takovéto vrstvy lépe odolávají vnějšímu mechanickému namáhání, např. otěru při manipulaci a skladování. Jsou-li organické látky infiltrovány do povrchových struktur aplikací z biomateriálů, je tak umožněno jejich řízené uvolňování z povrchu při kontaktu s prostředím organismu, kdy dynamika tohoto procesu může být ovlivněna stavem a charakterem povrchu, především pak jeho porozitou nebo drsností [112].

Metoda sol-gel je nejčastěji využívána k povlakování kovových aplikací vrstvami bioaktivní keramiky, kdy je zpravidla využíváno samovolné syntetické reakce mezi jednotlivými látkami rozpuštěnými v roztoku, ve kterém povlakování probíhá. Tato metoda umožňuje vytvářet povlaky o vysoké čistotě, homogenitě a rovnoměrné mikrostruktuře. Nevýhodou této metody je její časová náročnost, avšak ta může být eliminována zapojením aplikace do elektrického obvodu, jak bylo uvedeno v předchozí kapitole. Výhodou je možnost vytvářet touto metodou i multikomponentní, kompozitní povlaky například na bázi nanočástic TiO_2 a hydroxyapatitu nebo kalciumfosfátů [113].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

8 METODY A ZAŘÍZENÍ POUŽITÉ PŘI HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ

Experimentální část je zaměřena na hodnocení různých druhů kovových materiálů a jejich povrchových úprav především z hlediska jejich korozních vlastností, avšak pro vytvoření uceleného pohledu na danou problematiku a její komplexní zhodnocení byly provedeny také vybrané zkoušky mechanických, technologických nebo biologických vlastností. Jelikož jsou některé sledované vlastnosti navzájem úzce provázány, nebylo možné sledovat jen jednu konkrétní vlastnost, ale bylo nutné pohlížet na problematiku komplexně, proto je na závěr každé podkapitoly diskutována korelace jednotlivých sledovaných parametrů.

8.1 Experimentální metody povrchové, strukturní a fázové analýzy

Pro obrazovou analýzu povrchu a povrchových struktur bylo využito především skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Za tímto účelem byly na pracovištích VŠB-TU Ostrava používány přístroje JEOL JSM-6490LV a FEI QUANTA 450 FEG, snímky z výzkumu prováděné na Loughborough Univerzity (UK) byly pořízeny elektronovým mikroskopem Hitachi TM3030 a snímky pořízené na Colorado School of Mines (USA) byly zaznamenány pomocí FEI Quanta 600i. Elektronové mikroskopy byly používány v režimu sekundárních elektronů (SE) pro dokumentaci reliéfu a topografie povrchu, nebo v režimu zpětně odražených elektronů (BSE) pro dokumentaci materiálového kontrastu. Detektory těchto zařízení pro energiově disperzní spektroskopii (EDX) byly použity za účelem semikvantitativní analýzy chemického složení, ze které však byl ve všech případech manuálně vyjmut uhlík a to z důvodu pravděpodobné kontaminace povrchu vzorku organickými látkami na bázi uhlovodíků a jejich derivátů, které byly po interakci s elektronovým paprskem redukovány na atomární uhlík, což mohlo způsobovat ovlivnění samotných výsledků.

K pozorování a hodnocení struktury vybraných materiálů byl dále použit invertovaný světelný mikroskop Olympus IX70.

K fázové analýze vybraných vzorků byl na VŠB-TU Ostrava využíván difraktometr Bruker Advance D8.

8.2 Hodnocení drsnosti a profilu povrchu

K mechanickému kvantitativnímu hodnocení profilu a charakteru povrchu byl využíván profilometr Taylor Hobson Talysurf 50 s diamantovým hrotem o rádiu 2 μm . Jedná se o tzv. posuvný profilometr, kdy se hrot po povrchu pohybuje zvolenou rychlostí (u všech měření uváděných v rámci této práce se jednalo o 1 mm/s) a je snímán profil povrchu. Tento přístroj disponuje rozlišovací schopností povrchové nerovnosti 16nm a je jím možné hodnotit profil povrchu o délce až 50mm, délka měření však byla vždy přizpůsobena charakteru studovaných vzorků.

Touto metodou byly zjišťovány především parametry drsnosti povrch. Parametr R_a je označován jako střední aritmetická drsnost, kdy je tento index roven průměru absolutních hodnot odchylek všech bodů povrchové nerovnosti od středové čáry. Parametr R_z označuje tzv. průměrnou maximální výšku drsnosti, a tento index je roven aritmetickému průměru maximálních rozdílů mezi nejvýše a nejnižše položenými body povrchové nerovnosti na měřených úsecích [114].

8.3 Hodnocení povrchových struktur pomocí nanoindentace

Metoda nanoindentace byla využita k přímému hodnocení vybraných mechanických vlastností povrchových struktur, především pak stanovení tvrdosti a modulu pružnosti sledovaného materiálu nebo povrchové vrstvy. K měření byl použit přístroj Hysitron Triboindeter TI 950 s diamantovým Berkovichovým indentorem ve tvaru trojbokého jehlanu. Zkouška sestávala ze tří částí (zatěžování, výdrž a odtěžování), přičemž byla snímána závislost aplikované síly na hloubce vtisku a čase. Zatěžovací síla byla volena dle předpokládaných hodnot tvrdosti a velikosti modulu pružnosti sledovaného materiálu. Dalším parametrem determinující vybranou velikost síly zatěžování byla také požadovaná max. hloubka vtisku (např. při hodnocení tenkých vrstev). Výhodou této metody je mimo jiné také možnost vyhodnotit i materiálem absorbovanou deformační energii. Zatěžovací křivky byly vyhodnocovány přístrojem automaticky, případně programem Niget© [115].

8.4 Měření přilnavosti povrchových vrstev

K měření přilnavosti povrchových vrstev byl používán přístroj Elcometr 506 s hydraulickým přenosem aplikované síly v kombinaci s odtrhovou panenkou o průměru 20mm. Pro adhezni spojení panenky a zkoušeného povlaku bylo použito dvousložkového lepidla na bázi epoxidové pryskyřice značky Alteco s garantovanou pevností v tahu 15 MPa.

Před testováním byly styčné povrchy (čelo panenky a studovaný vzorek) zbaveny nečistot a odmaštěny, následně byla na styčný povrch panenky nanесena tenká vrstva lepidla, panenka byla přiložena na zkoušený povrch a mechanicky fixována proti pohybu. Po vytvrzení pryskyřice, tj. po více než 24 hodinách byla panenka upnuta do odtrhometru a byla započata samotná fáze zkoušky. V průběhu zkoušky byla na panenku aplikována normálová síla směrem od povrchu, a jakmile bylo dosaženo kritické hranice, došlo k odtržení panenky od povrchu. Maximální síla byla zaznamenána a přístrojem automaticky přepočtena na napětí dle rovnice (15).

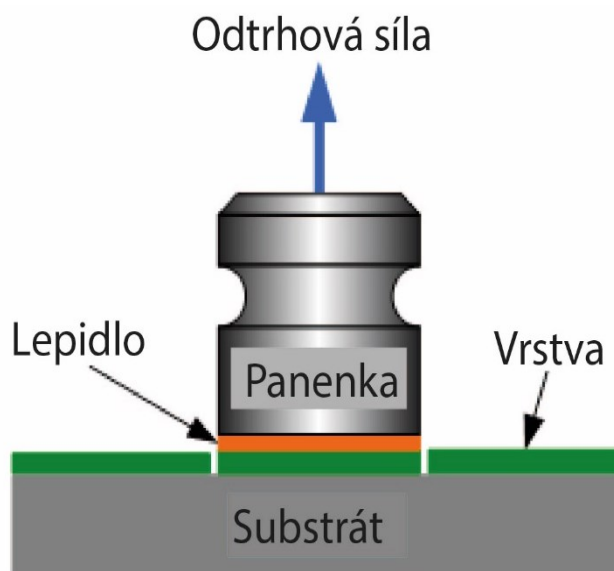
$$\sigma_o = \frac{F_o}{\pi * r^2} \quad (15)$$

Kde je: ... σ_o odtrhové napětí (MPa)

... F_o odtrhová síla (N)

... r poloměr panenky (mm)

Zobrazovacími metodami bylo následně sledováno zkoušené místo a hodnotila se míra poškození vrstvy resp. odloupenutí vrstvy ze substrátu. Samotný postup a průběh zkoušky je normován např. v ČSN EN ISO 4624, nebo ASTM D 4541 – 17. Základní princip této metody je ilustrován na obrázku 8.1 [116,117].



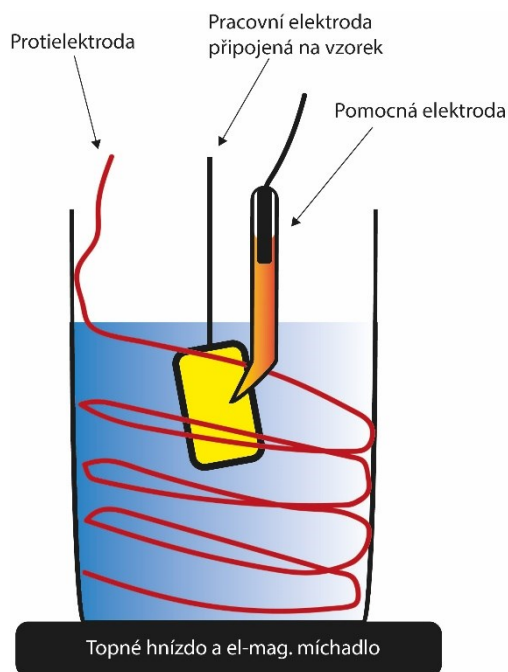
Obrázek 8.1 Princip odtrhového testu adheze (převzato z [118] a upraveno)

8.5 Hodnocení korozních a elektrochemických vlastností

Potenciodynamická polarizace

Jelikož patří materiály studované v této práci do skupiny s velmi nízkou rychlostí koroze v běžných prostředích, a délka klasických ponorových zkoušek pro tento typ (např. dle ASTM G 31) materiálů trvá jednotky až desítky let, byly pro samotné hodnocení korozních a jiných elektrochemických vlastností zvoleny akcelerované metody testování. V závislosti na konkrétním hodnoceném materiálu nebo motivaci k jeho hodnocení byly zvoleny testy dle norem ASTM G 61 nebo ASTM F 2129 [119,120] s drobnými modifikace dle technologických možností testovacích zařízení. Základním principem metod uvedených v těchto normách je korozní hodnocení materiálů *vitro*, tedy mimo živý organismus za pomoci technik potenciodynamické polarizace. Pro potenciodynamická měření související s touto prací byl na VŠB-TU Ostrava využíván potenciostat Voltalab PGZ 100 se softwarem Voltamaster 10 a v rámci výzkumu na Robert Gordon University byl používán potenciostat Ivium Vertex vybavený softwarem Iviumstat.

Při tomto procesu je sledovaný vzorek umístěn do korozní cely a připojen k pracovní elektrodě potenciostatu. Dále je do korozní cely vložena protielektroda z inertního materiálu (titanový drát nebo mřížka s poplatinovanými povrchy) s plochou povrchu min. 2x větší než je exponovaný povrch vzorku a dále je do cely umístěna pomocná (referenční) elektroda se stabilním potenciálem. Pro všechna měření v této práci byla jako referenční elektroda použita nasycená kalomelová elektroda Hg/Hg₂Cl₂ (zkráceně též SCE) s potenciálem 0,244 V vs. SHE (nasycená vodíková elektroda). Poté je do korozní cely nalit roztok simulující prostředí živého organismu a následuje časová prodleva. Během této prodlevy dochází předevšímv důsledku transportních jevů k vyrovnání rychlostí oxidačních a redukčních reakcí a ustavení korozní rovnováhy. Po prodlevě, která by dle výše uvedených norem neměla trvat méně než 60 minut, dochází k postupné polarizaci vzorku směrem ke kladným potenciálům. Schématické uspořádání korozní cely je znázorněno na obrázku 8.2 [119,120].



Obrázek 8.2 Schematické zapojení korozní cely

Před začátkem polarizačního měření může být měřen tzv. potenciál otevřeného okruhu (OCP), jehož hodnota bývá často velmi podobná koroznímu potenciálu. Při samotné potenciodynamické zkoušce je počáteční hodnota potenciálu na začátku zkoušky dle norem nastavena na -100 mV vs. potenciál po ustavení korozní rovnováhy. Maximální nárůst potenciálu by neměl překročit $0,16 \text{ mV/s}$, tj. 10 mV/min . Při průběhu zkoušky je zaznamenávána závislost procházejícího proudu na potenciálu přiváděnému na vzorek. Dojde-li ke skokovému nárůstu proudu až o několik řádů nebo překročí-li hodnota proudu hranici pro nastavenou hodnotu průrazu pasivní vrstvy, může být zkouška zastavena, nebo je přistoupeno ke zpětné polarizaci, kdy napětí přiváděné na vzorek postupně klesá a je opět sledována hodnota proudu. Klesne-li přiváděný potenciál pod hodnotu počátku zkoušky, nebo je-li procházející proud v záporných hodnotách, je zkouška zastavena.

Z nasnímaného průběhu křivky při přechodu z katodické do anodické je pak možné Tafelovou extrapolací, která je ilustrována na obrázku 8.3, vyhodnotit základní korozní parametry dle platné terminologie ASTM G 15 [121], např. korozní proud a hustotu korozního proudu vztáženou k jednotkové ploše (I_k resp. J_k), korozní potenciál (E_k), nebo měrný polarizační odpor (R_p). Z těchto hodnot je pak možné pomocí rozšířené a upravené Faradayovy (16) rovnice vypočítat veličiny jako je korozní rychlost v_k tj. úbytek materiálu v mm/rok , nebo množství a hmotnost iontů uvolněných do korozního roztoku.

$$v_k = \frac{J_k \cdot M}{\rho \cdot z \cdot F} \quad (16)$$

Kde je: v_k ... korozní rychlost (m/s)

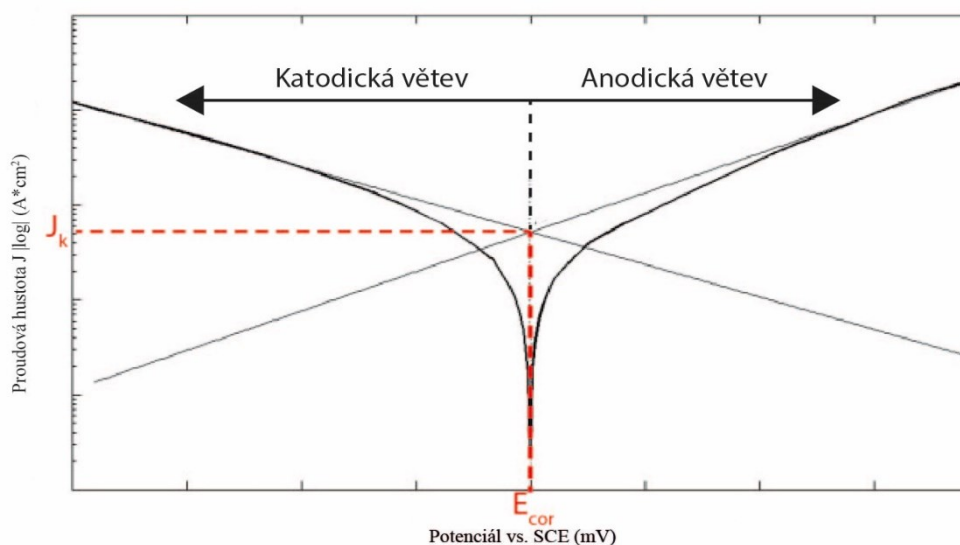
J_k ... hustota korozního proudu (A/m^2)

M ... průměrná atomová hmotnost materiálu (g/mol)

ρ ... hustota materiálu (kg/m^3)

z ... průměrná valence materiálu (bezrozměrná veličina)

F ... Faradayova konstanta (C/mol)

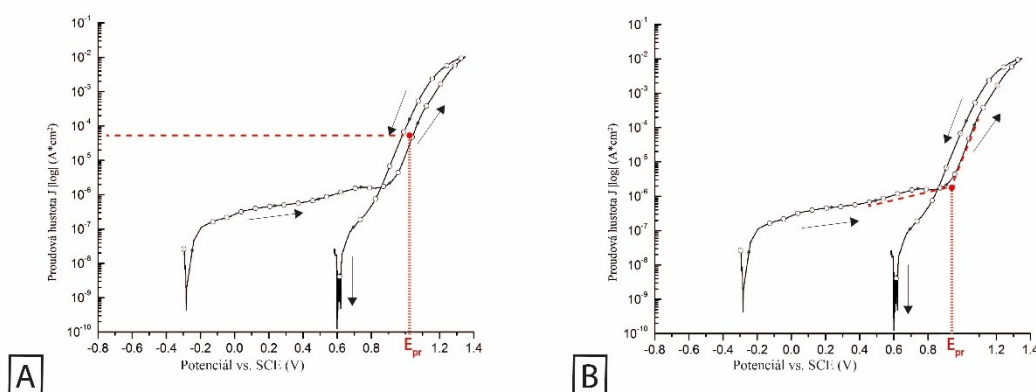


Obrázek 8.3 Schéma Taffelovy extrapolace (vytvořeno dle [122])

U biomateriálů chráněných pasivní vrstvou je dále vyhodnocován tzv. potenciál průrazu pasivní vrstvy (E_{pr}), případně potenciál repasivace neboli obnovy pasivní vrstvy (E_{rep}).

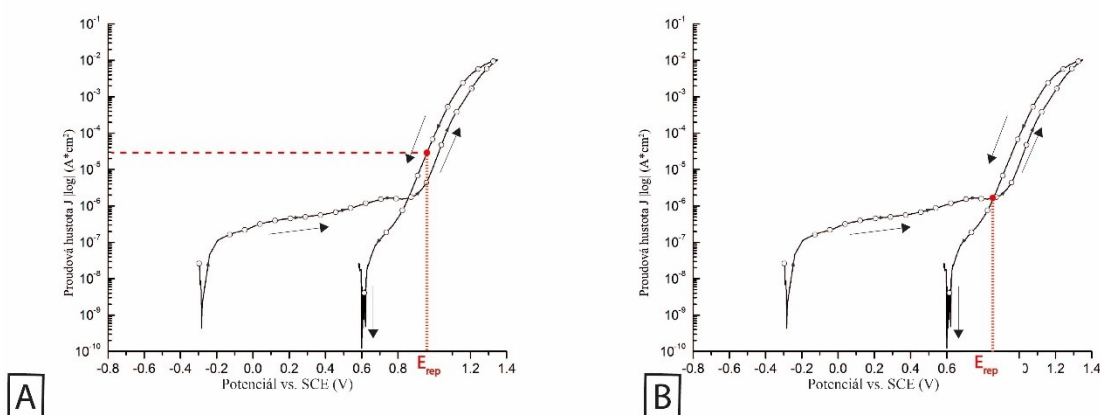
Potenciálem průrazu bývá označen nejméně kladný potenciál, při kterém už dochází ke vzniku a šíření lokálního korozního napadení a k jeho určení lze použít dvě metody. První z nich (někdy zvaná konvenční) je přímým odečtem z grafu potenciodynamické polarizace, kdy se potenciál průrazu pasivní vrstvy rovná potenciálu naměřeném pro hodnotu hustoty korozního proudu $J_k = 5 \cdot 10^{-5} A \cdot cm^{-2}$ [123]. Druhou metodou je použití tzv. průsečíkové metody, kdy jsou v polarizačním diagramu přímkami proloženy části křivek pro celkové a lokalizované korozní napadení a průsečíky těchto přímek označuje potenciál průrazu [124].

Metoda konvenční je vhodná pro odečet potenciálu na křivce hladké bez výrazných píků, nebo při hodnocení křivek bez výrazného zlomu na polarizační křivce, kdy nelze použít průsečíkovou metodu, kdy je nalezen průsečík tečen k oblastem křivky před průrazem a po průrazu. Obě metody jsou ilustrovány na obrázku 8.4.



Obrázek 8.4 Metody pro určení potenciálu průrazu (A) při $J_k = 5 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, (B) průsečíkovou metodou (převzato z [125] a upraveno)

Z části křivky zpětné polarizace je také možno odvodit hodnotu potenciálu repasivace, a to opět konvenční metodou, kdy je potenciál repasivace rovný potenciálu přiváděnému na vzorek ve chvíli, kdy hustota proudu klesne na hodnotu $2 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Další metodou pro určení tohoto potenciálu je nalezením průsečíku křivky při zpětné polarizace s polarizací, kdy potenciál roste. Konvenční metodu je opět vhodnější použít na značně nerovných křivkách, případně křivkách kde se větev přímé a zpětné polarizace protínají opakovaně v důsledku náhodného narušování méně stabilních oblastí pasivní vrstvy. Metodu průsečíkovou lze použít především u hladkých křivek s jasně viditelným průsečíkem obou polarizačních větví. Obě metody jsou schematicky znázorněny na obrázku 8.5 [126].



Obrázek 8.5 Metody pro určení potenciálu repasivace (A) při $J_k = 2 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, (B) průsečíkovou metodou (převzato z [125] a upraveno)

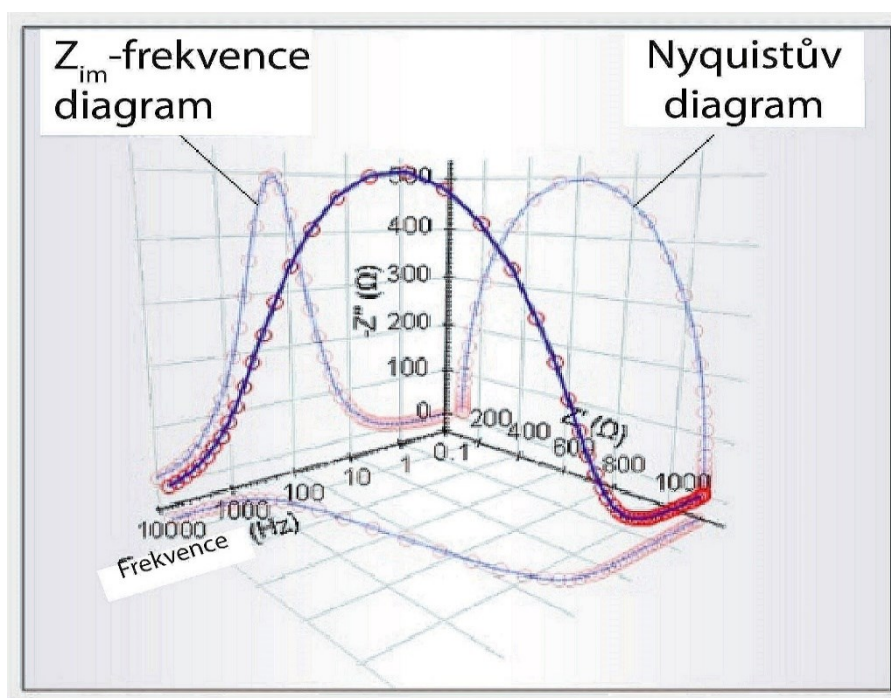
Pro kladné hodnocení materiálu tzn., aby mohl být materiál doporučen pro další fázi testování, je požadováno, aby potenciál průrazu pasivní vrstvy byl vyšší než +600 mV vs. SCE. Pokud je potenciál průrazu vrstvy v intervalu od +300 mV do +600 mV vs. SCE, je potřeba dalších (zpravidla i opakovaných) testů k potvrzení vhodnosti materiálu pro použití v implantologii.

Pokud je však potenciál průrazu pod hodnotou +300 mV vs. SCE, je materiál hodnocen záporně a nelze jej doporučit k použití v oblasti implantologie [127]. Maximální přípustný limit pro korozní úbytek materiálu v případě rovnoměrného korozního napadení implantátů v průběhu jejich umístění v organismu se liší v závislosti na dané aplikaci, avšak u trvalých implantátů s pohyblivými částmi by korozní rychlost neměla překročit hranici 1 $\mu\text{m}/\text{rok}$, pro některé aplikace je pak doporučována rychlost ještě o řád nižší. V tomto případě je však nutné brát v potaz, že u naprosté většiny kovových materiálů používaných v oborech implantologie dochází přednostně k rozvoji lokalizovaného korozního napadení, což vede i ke značnému zvýšení korozní rychlosti v napadených místech [128,129].

Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

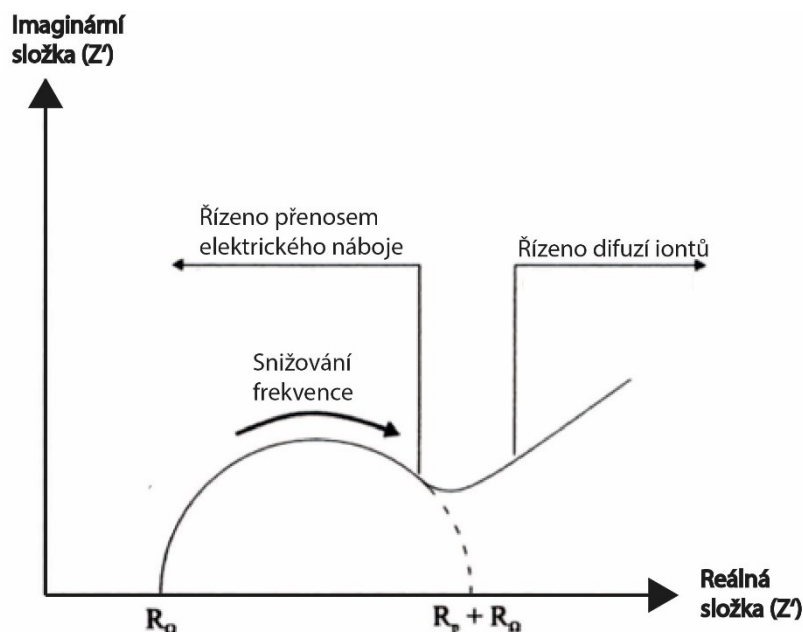
Na rozdíl od potenciodynamických polarizačních měření je elektrochemický impedanční spektroskopie řazena mezi metody nedestruktivní s minimálním ovlivněním testovaného povrchu. Tato metoda umožňuje detailní sledování kinetických procesů, přenosových dějů a částečně i elektrochemických reakcí probíhajících na povrchu sledovaného vzorku za pomoci periodického budícího signálu s nízkou amplitudou napětí a postupně se měnící frekvencí. Při samotném měření je u testovaného vzorku sledována závislost proudové odezvy na průběhu budícího napětí. Jelikož je na vzorek přiváděno střídavé napětí, dochází zpravidla k opoždování (cívka), předbíhání (kapacitor) nebo konstantnímu posuvu (konstantní fázový element) proudové odezvy a to v závislosti na samotných parametrech elektrického okruhu. U hodnocení korozních procesů a charakteru povrchu je nutné uvažovat, že všechny děje probíhající na povrchu vzorku, u kterých dochází k přenosu elektrického náboje, jsou heterogenní, a tak jejich popis nemůže být lineární a mění se v závislosti na frekvenci budícího napětí. Každý děj je charakterizován svou vlastní kinetikou, a právě na základě závislosti kinetických charakteristik na frekvenci je možné tyto děje od sebe odlišit. Díky tomu je lze popsat především procesy spojenými s přenosem elektrického náboje přes fázová rozhraní (tj. např. rozhraní základní kov/vrstva a vrstva/elektrolyt) [130,131].

U odvodu se stejnosměrným elektrickým napětím vytváří všechny jeho členy klasický ohmický odpor, ale je-li obvod pod střídavým napětím, nazýváme sumu všech odporů impedancí, což je veličina značně závislá na frekvenci. Mimo to byly nalezeny a popsány další tři základní části obvodů se střídavým proudem, které ovlivňují průběh proudové odezvy. Jedná se o kapacitanci (C), induktanci (L) a ohmický odpor (R), pro popis korozních a přenosových dějů na povrchu kovových biomateriálů je však induktance nevhodná, a pokud se pro popis takového systému používá, je to z důvodu nevhodného zapojení obvodu, kdy zamotané vodiče tvoří okolo testovaného vzorku cívku. Samotná impedance je komplexní veličina a je ji možné vyjádřit pomocí reálné a imaginární složky, které jsou opět závislé na frekvenci. Příklad 3D zobrazení závislosti obou složek na frekvenci a její transformace do 2D diagramů je ilustrováno na obrázku 8.6, kde Z' je reálná a Z'' je imaginární složka celkové impedance.



Obrázek 8.6 Ilustrace 3D průběhu křivky celkové impedance a její transformace do 2D grafů (převzato z [132] a upraveno)

Bylo zjištěno, že při vysokých frekvencích jsou děje na povrchu vzorku řízeny přenosem elektrického náboje, za nízkých frekvencí je pak řídicím mechanismem difuze a migrace iontů nesoucí elektrický náboj. Na obrázku 8.7 je ilustrován Nyquistův diagram (závislost imaginární složky impedance na reálné), ze kterého je patrný přechod mezi chováním materiálu spojeným s přenosem elektrického náboje a chováním spojeným s difuzí a migrací elektricky nabitých iontů [133].

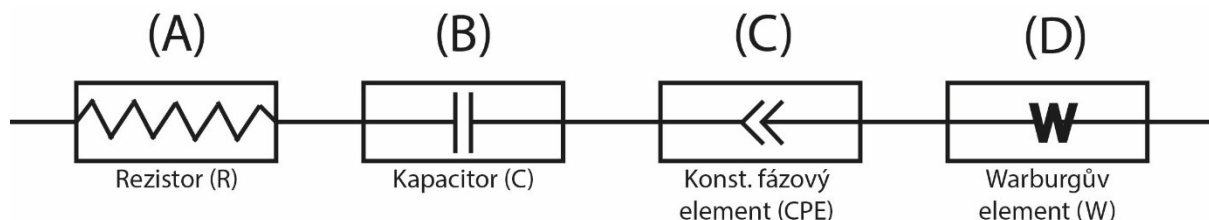


Obrázek 8.7 Ilustrativní Nyquistův diagram s vyznačením řídicích procesů (převzato z [133] a upraveno)

V průběhu elektroimpedančních zkoušek v rámci této práce byl opět používán potenciostat Voltalab PGZ 100 se softwarem Voltamaster 10 a korozní cela s tříelektrodovým zapojením, jen na rozdíl od korozních zkoušek bylo místo poplatinované titanové protielektrody používána tyč z vysoce čistého grafitu s dostatečně velkou povrchovou plochou. Rozsah zkoušek byl volen dle doporučení normy ASTM G 106 [134], tj. od 100kHz po jednotky až desetiny Hz (dle parametrů okruhu a v návaznosti na rozlišovací schopnost přístroje).

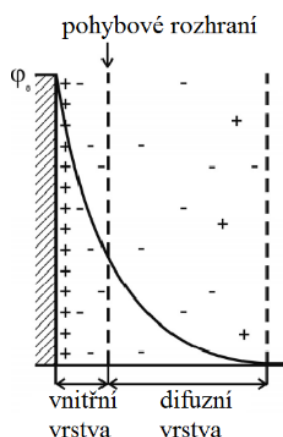
Na základě naměřeného průběhu křivky impedance a dle předpokládaného charakteru povrchu, může být navržen tzv. ekvivalentní elektrický obvod s patřičným počtem prvků. Pro popis elektrochemických dějů na povrchu kovových biomateriálů exponovaných v prostředí simulující živé organismy se nejčastěji využívají prvky vyobrazené na obrázku 8.8, jedná se o rezistor (A), kondenzátor neboli kapacitor (B), konstantní fázový element (C) nebo Warburgův člen (D). Rezistory v obvodu střídavého napětí souvisí s elektrickým odporem jednotlivých částí (konektory, měrný odpor roztoku, ...) ale může souviset i s elektrickým odporem povrchových vrstev na sledovaném vzorku. Rezistory samy o sobě ovlivňují pouze amplitudu proudové odezvy, avšak nezpůsobují její posun. Z důvodu hromadění náboje na povrchu vzorku zavádíme do obvodu kapacitory, které ovlivňují jak velikost amplitudy proudové odezvy, tak její posunutí směrem dopředu (proudová odezva předbíhá budící napětí o $\pi/2 \text{ rad}$). Konstantní fázový element zpravidla také ovlivňuje amplitudu, ale může způsobovat i posunutí proudové odezvy o libovolný úhel v závislosti na jeho parametrech. V důsledku hromadění náboje mezi kovovým povrchem pokrytým

nevodivou pasivní vrstvou a elektrolytem je tento člen podobný jako kapacitor (kondenzátor), avšak zahrnuje v sobě nehomogenní rozložení náboje na povrch v důsledku různých povrchových vad a možné nehomogenity pasivní vrstvy, či jiných nevodivých povlaků. Warburgův element umožňuje popis difuzních dějů v povrchových vrstvách vzorku především při velmi nízkých frekvencích a kromě změny amplitudy proudové odezvy také způsobuje její posunutí o úhel $\pi/8 \text{ rad}$ [135].



Obrázek 8.8 Základní prvky ekvivalentního okruhu

Rozhraní vzorek/elektrolyt je z hlediska probíhajících elektrochemických procesů zpravidla vždy nejhůře popsitelné. Po vložení kovového vzorku do roztoku vznikne na jeho povrchu tzv. dvojvrstva (angl. double layer), která je složená z dvou subvrstev opačně nabitých iontů. Dle Gouyůva-Chapmanova modelu je vnitřní vrstva ohraničena samotným povrchem elektrody, k němuž jsou v důsledku elektrostatických sil přitahovány ionty opačného znaménka, které částečně vyrovnávají (neutralizují) celkový náboj v této vrstvě. Zde se potenciál mění lineárně se vzdáleností od povrchu elektrody. Vnější vrstva je též zvaná vrstvou difuzní, ve které se potenciál mění exponenciálně se vzdáleností od jejího vnitřního okraje. Tato vrstva obsahuje také především opačně nabitě částice jako je tomu ve vnější části vrstvy vnitřní a dochází tak k celkovému vykompenzování náboje v blízkém okolí elektrody. Schéma dvojvrstvy dle Gouyůva-Chapmanova modelu je ilustrováno na obrázku 8.9 [136].



Obrázek 8.9 Gouyův-Chapmanův model dvojvrstvy na povrchu kovového biomateriálu (převzato z [136] a upraveno)

V návaznosti na charakter ekvivalentního okruhu jsou pak namodelovány (nafitovány) přesné parametry jednotlivých prvků obvodu, které umožňují kvantitativně popsat např. hodnoty odpor rezistorů, nebo kapacitu kapacitorů a konstantních fázových elementů. Při vyhodnocování ekvivalentních obvodů v této práci byl používán software EIS Spectrum Analyser®.

Korozní roztoky pro všechna elektrochemická měření

V rámci této práce byly pro měření korozních vlastností a hodnocení parametrů povrchů EIS metodou připravovány dle normy ASTM F 2129 [120] a následně používány roztoky, jejichž chemické složení je znázorněno v tabulce 8.1.

Tabulka 8.1 Chemická kompozice dle [120] připravených korozních roztoků

	Tyrodův rozt. g/L	Ringersův rozt. g/L	Hankův rozt. g/L	Umělé sliny g/L
pH	7.4	7.4	7.4	6.7
NaCl	8.0	9.0	8.0	
CaCl ₂	0.20	0.24	0.14	
KCl	0.2	0.42	0.4	1.47
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.10		0.10	
MgSO ₄ ·7H ₂ O			0.06	
NaHCO ₃	1.00	0.20	0.35	1.25
Na ₂ H ₂ PO ₄	0.05		0.10	
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O			0.06	
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O				
KH ₂ PO ₄				0.19
KSCN				0.52
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O				
Glukóza	1.00		1.00	

Mimo těchto roztoků byl také používán tzv. izotonický fyziologický roztok obsahující pouze 0,9 hm. % NaCl na 1l demineralizované vody. Roztoky byly vždy před každým měřením čerstvě připravovány.

8.6 Hodnocení úhlu smáčení povrchu a povrchové energie

Povrchová energie materiálu je dána mírou nevykompenzovanosti a nenasycenosti vazeb poslední vrstvy atomů nebo molekul, jejichž volné vazby směřují směrem ven z povrchu a vytváří tak tento fenomén. V důsledku toho dochází ke vzniku vazebných sil mezi povrchovými strukturami materiálu a prostředím, ve kterém je umístěn (molekuly vody, vzduchu,...). Pokud je materiál vystaven působení nového prostředí, např. organické tkáni, probíhají na povrchu takové procesy, které přímo vedou ke snížení povrchové energie [137,138].

Povrchová energie úzce souvisí s problematikou smáčení povrchu, kdy problematika povrchové energie zahrnuje interakce mezi povrchem a látkami ve všech skupenstvích, smáčení povrchu je zaměřeno jen na interakce mezi povrchem a látkami v kapalném stavu a je charakterizováno úhlem smáčení. Jelikož polární kapaliny mají vysokou schopnost tvořit slabší vazebné interakce, což je v případě vody umožněno především vznikem vodíkových můstků, úhel smáčení povrchu je odvozen především od charakteru smáčeného povrchu, kdy materiály s vysokou povrchovou energií (např. sklo) mají schopnost vytvořit více vazeb než materiály s nízkou povrchovou energií (např. polymery se všemi nasycenými vazbami jako je PTFE) [139]. Dle [140] je v případě úhlu smáčení blízkému 0° kapalinou smáčen celý povrch, naopak dosahuje-li úhel smáčení povrchu kovových biomateriálů hodnot vyšších jak 80° , hovoříme o špatně smáčivém povrchu.

Smáčivost hraje klíčovou roli při adsorpci bílkovin a složitějších látek peptidické povahy na povrchu materiálu, což je děj, který probíhá v počátečních fázích hojení rány a rozhoduje tak o stabilitě implantátu v dalších fázích. Třemi základními parametry, které ovlivňují úhel smáčení povrchu, jsou chemické a fázové složení povrchu, jeho struktura a topografie, a v neposlední řadě jeho náboj [141]. Byl potvrzen vztah mezi mírou smáčivosti povrchu, kdy nižší úhel smáčení u hydrofilních povrchů vede k dlouhodobě vyšší adsorpci bílkovin na povrchu a tím lepšímu přichycení a růstu buněk na tomto povrchu. Naopak u povrchů hydrofobních, tedy s menší mírou smáčivosti danou vyšším úhlem smáčení bylo potvrzeno, že proliferace (množení) a životní cyklus buněk na těchto površích probíhá pomaleji a může tak omezovat ukotvení dané aplikace ve tkáni.

Studiemi bylo potvrzeno, že při zvyšování úhlu smáčení povrchu v intervalu 0° - 106° docházelo ke snížení adheze osteoblastů (kostních buněk) k povrchu, z čehož lze vyvodit závěr,

že pro dokonalé spojení implantátu a kostní tkáň je žádoucí co nejnižší úhel smáčení jeho povrchu. Naopak nejsilnější adheze fibroblastů (vazivové buňky) k povrchu byla pozorována při úhlu smáčení v rozmezí 60°- 80° [142]. Při porovnávání různých parametrů povrchu kovových a keramických materiálů bylo zjištěno, že povrchová energie resp. právě úhel smáčení povrchu hrají z hlediska proliferace a adheze buněk k materiálu významnější roli, než například topografie povrchu. Proto je cílem materiálového inženýrství vytvořit povrch implantátů s takovými vlastnostmi, které po zavedení do organismu vyvolají adekvátní biologickou odezvu [143].

V rámci této práce byla část měření prováděna na univerzitě v Loughborough pomocí aparatury obsahující zařízení Dataphysics model OCA 15EC s integrovaným softwarem pro vyhodnocení měření. Měření v rámci VŠB-TU Ostrava byla prováděna za pomoci mikropipety a snímacího zařízení Olympus E 600, kdy byly výsledky vyhodnoceny pomocí softwaru ImageJ. Měření probíhala za podmínek definovaných v ASTM D7334 [144] za použití metody ležící kapky (angl. sessile drop). Při měření byly vždy na povrch nanášeny 2 μ l kapky destilované vody.

8.7 Fotokolorimetrie formou reflektometrie

Fotolorimetrii řadíme mezi nedestruktivní metody, které slouží k měření odrazivosti světla daných vlnových délek od povrchu materiálu. V praxi slouží pro bližší popis charakteru povrchových vrstev, především pak ke zjištění vlnových délek povrchem pohlcovaného záření. Odražené vlnové délky pak tvoří tzv. doplňkovou barvu. V implantologii existuje barevné značení různých nástrojů nebo jsou také barevně označeny implantáty stejného druhu ale jiné velikosti, což umožňuje rychlejší orientaci při zavádění a snižuje riziko lidského omylu při manipulaci s danou aplikací [145,146].

Experimentální měření v rámci této práce probíhalo za využití spektrometru S2000 Ocean Optics, halogenové lampy HL2000 Ocean Optics s reflexní sondou a rozsahem měřených vlnových délek 351 – 1003 nm. Před každým měřením proběhla kalibrace na tzv. absolutně bílém etalonu, který odrážel všechny vlnové délky se stejnou intenzitou. Následně byly výsledky pro každý vzorek porovnávány s tímto etalonem. Výsledkem byla křivka reflexí daných vlnových délek. Na základě této křivky mohl být vyhodnocen absorpční profil daného povrchu.

8.8 Hodnocení biologických vlastností biomateriálů

Jeden z cílů této práce je vytvořit a dostatečně prověřit bioaktivní povrchy na standardně používaných kovových biomateriálech a tím dále zvýšit jejich uplatnitelnost v praxi. Jeden z kroků při testování použitelnosti dané technologie úprav povrchu jsou i biologické zkoušky, které tvoří mezičlánek mezi korozními zkouškami a testy na živých organismech. V rámci této práce byla zkoumána především cytotoxicita a antibakteriální účinek daných povrchových úprav.

Zkoušky cytotoxicity *vitro*-test přímého kontaktu

Testování cytotoxicity je založeno na aplikaci normy ČSN EN ISO 10993 a normy ČSN EN ISO 7405. Zdravé buňky NIH 3T3 (zavedená buněčná linie) se v kultuře dělí, množí a adherují k vhodným kultivačním povrchům. Cytotoxická látka (nezávisle na místě nebo mechanismu účinku) narušuje tyto procesy, což vede k poškození buněk, jejich odlučování z kultivačního povrchu a snížení jejich počtu v kultuře.

Hodnocení cytotoxicity je při metodě přímého kontaktu založeno na vizuálním (makroskopickém) sledování inkorporace vitálního barviva krystalové violeti do živých buněk a mikroskopickém posouzení změn morfologie buněčné vrstvy (vakuolizace, odlučování buněk, cytolýza). Pokud se cytotoxický materiál uvede do kontaktu s buněčnou vrstvou, vytváří ve svém okolí zónu poškozených buněk, do kterých barvivo není inkorporováno. Základem pro určení stupně cytotoxicity jsou index lýzy (tj. popis změn stavu buněčné vrstvy a numerický odhad podílu poškozených buněk) a index odbarvení (tj. vzdálenost hranice nezbarvené zóny od okraje vzorku).

Při samotném hodnocení je vzorek umístěn do Petriho misky a je přes něj přeseta kultura fibroblastů. Po kultivaci (24h/100% vlhkost, 37%, atmosféra 95% vzduch + 5% CO₂) je dle tabulky 8.2 vyhodnocen index lýzy a vzorek z Petriho misky vyjmut. Dále jsou buňky fixovány 95% metanolem a barveny krystalovou violetí. Po promytí destilovanou vodou a vysušení je dále sledován a dle tabulky 8.3 vyhodnocen index odbarvení buněk [147].

Na základě zjištěných a vyhodnocených pozorování je stanovena míra cytotoxicity dle tabulky 8.4. Za netoxický vzorek je považován takový vzorek, u kterého byl zaznamenán index lýzy 0 a index odbarvení 0-1. Za slabě cytotoxický vzorek je považován takový vzorek, u kterého byl zaznamenán index lýzy 1 a index odbarvení 0-1. Je-li vzorek hodnocen jinak,

považuje se ve většině případů za nevhodný k dalšímu zkoušení, jelikož u něj v případě kontaktu s organismem hrozí nežádoucí odezva.

Tabulka 8.2 Hodnocení indexu lýzy buněk (převzato z [147])

Index lýzy	Stav buněčné vrstvy
0	Nedochází k destrukci buněk, je zachován původní tvar
1	Méně než 20% buněk je kulatých, uvolněných, ojedinělé buňky jsou lýzovány
2	20 až 40% buněk je kulatých, uvolněných, pozorovatelná lýza buněk
3	40 až 60% buněk je kulatých, uvolněných, pozorovatelná lýza buněk
4	60 až 80% buněk je kulatých, uvolněných, pozorovatelná lýza buněk
5	Více než 80% buněk je kulatých, uvolněných, pozorovatelná rozsáhlá lýza buněčné vrstvy

Tabulka 8.3 Hodnocení indexu odbarvení buněk (převzato z [147])

Index odbarvení	Stav buněčné vrstvy
0	Žádná znatelná zóna odbarvení kolem vzorku nebo pod vzorkem
1	Zóna odbarvení omezena na oblast pod vzorkem
2	Zóna odbarvení přesahuje o méně než 0,5 cm oblast okolo vzorku
3	Zóna odbarvení přesahuje o 0,5 cm až 1,0 cm oblast okolo vzorku
4	Zóna odbarvení přesahuje dále než o 1,0 cm oblast okolo vzorku, ale nepokrývá celou miskou
5	Zóna odbarvení pokrývá celou miskou

Tabulka 8.4 Vyhodnocení stupně cytotoxicity (převzato z [147])

Stupeň cytotoxicity	Index lýzy/Index odbarvení	Hodnocení
0	0/0-1	není cytotoxický
1	1/0-1	slabě cytotoxický
2	2-3/2-3	středně cytotoxický
3	4-5/4-5	silně cytotoxický

Zkouška antibakteriálního působení otiskovou metodou

Ploché vzorky se zkoušenou povrchovou úpravou byly upraveny na menší části o ploše cca. 20 cm² a na jednu stranu vzorky byla nanášena suspenze s obsahem bakteriálního kmene o objemu 100 µl. Stejný postup byl dodržen i u kontrolních vzorků bez povrchové úpravy. 1 ml nanášené suspenze obsahoval přibližně $9,8 \times 10^8$ cfu bakterií vybraného kmene. Zkratka cfu (z angl. Colony Forming Units) označuje tzv. počet jednotek tvořící kolonie. Při teplotě $35 \pm 2^\circ\text{C}$ a vlhkosti okolo 70% došlo k zaschnutí suspenze na studovaných površích a vzorky byly po jedné hodině od nanesení suspenze otisknuty na plotny krevního agarů umístěného v Petriho miskách. Následně byly Petriho misky umístěny do prostředí se stálou teplotou $35 \pm 2^\circ\text{C}$ bez přístupu světelného záření, kde probíhala další kultivace. Počet kolonií na povrchu agarů byl vyhodnocován po 24 hodinách kultivace. Čím nižší byl počet vytvořených kolonií na ploše agarů, tím vyšší antibakteriální účinnost má sledovaná povrchová úprava. Maximální limit pozorovaného počtu kolonií je cca. 500, vyšší množství již z technických důvodů není možné kvantitativně hodnotit, neboť tvoří plochu s homogenním pokrytím koloniemi bakterií. V tomto případě je vzorek označen jako NM (nepočitatelné množství).

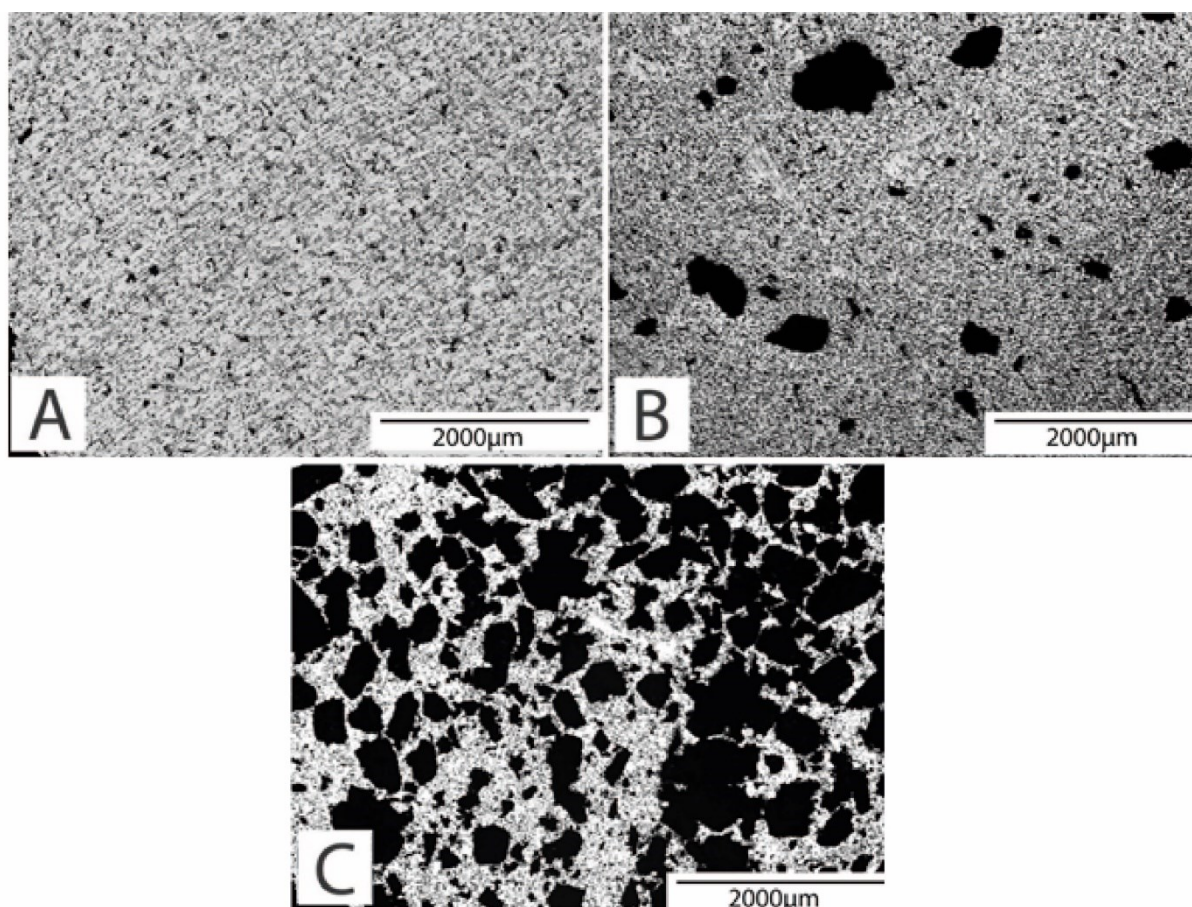
9 HODNOCENÍ KOROZNÍ ODOLNOSTI SLINOVANÝCH TITANOVÝCH VZORKŮ S ŘÍZENOU PÓROVITOSTÍ

Jedním z hlavních problémů kovových materiálů používaných v oblasti ortopedické chirurgie je rozdíl mezi Youngovým modulem pružnosti materiálu implantátu a tvrdé tkáně. Tento rozdíl bývá zpravidla v rozmezí několika řádů, což v případě vysokého mechanického zatížení způsobuje narušení mechanických a chemických vazeb tkáně na povrch implantátu. Jedním ze způsobů jak tento jev omezit je i snížení Youngova modulu pružnosti dané aplikace a tím se i přiblížit tuhosti, jakou má tkáň obklopující implantát. Jednou z těchto možností je vytvoření materiálu se zvýšenou pórovitostí především v povrchových vrstvách, která vede ke snížení modulu pružnosti a tím i tuhosti samotné aplikace. Vhodnou metodou k výrobě materiálů se zvýšenou porozitou je slinování prášků s použitím částic netoxického charakteru jako pórotvorného media. Množství částic tohoto media ovlivňuje jak primárně porozitu, tak mechanické, korozní a technologické vlastnosti výsledného materiálu. Mezi nejčastěji používaná pórotvorná media řadíme látky spalitelné během procesu slinování (látky organického charakteru, např. krystalky glukózy) nebo látky rozpustné ve vodě, což umožňuje jejich odstranění z objemu vzorku za použití vodní lázně (rozpustné sacharidy, chloridy a jiné soli především s iontovou vazbou). Mechanické vlastnosti takto připravených materiálů byly již detailně popsány v celé řadě studií např. [148,149,150], žádná z nich však nezkoumala vliv technologie přípravy a především možné kontaminace materiálu pórotvornou látkou na korozní vlastnosti, které posléze ovlivňují i biologické vlastnosti. Hlavní motivací tohoto výzkumu bylo tedy objasnit vliv použité technologie přípravy materiálu na jeho výsledné elektrochemické vlastnosti.

Vzorky pro tyto testy byly vytvořeny za použití metod práškové metalurgie, kdy byla titanová houba čistotě 99,99% rozemleta v kulovém mlýně a výsledný prášek byl následně smísen s částicemi sacharozy v hmotnostním poměru uvedeném v tabulce 9.1. Makrostruktura studovaných vzorků s rozdílnou pórovitostí je zaznamenána na obrázku 9.1

Tabulka 9.1 Značení vzorků a hmotnostní zlomek pórotvorné látky

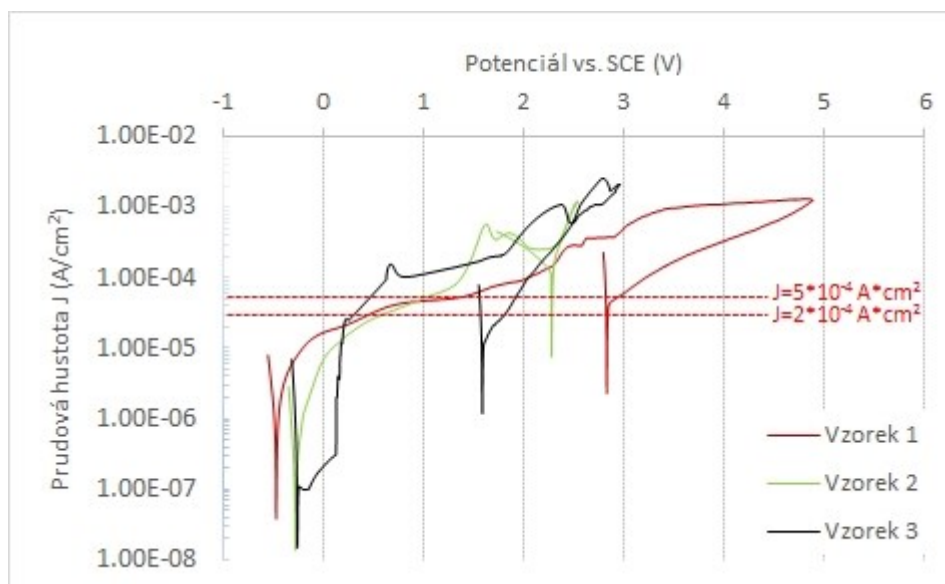
Číslo vzorku	1	2	3
Hmotnostní zlomek pórotvorné látky sacharozy (%)	0	8	25



Obrázek 9.1 Makroskopické snímky studovaných vzorků s A) 0 hm. % sacharózy, B) 8 hm. % sacharózy, C) 25 hm. % sacharózy

Po izostatickém lisování směsi do podoby válečků o průměru 13mm a výšce cca. 25mm byly tyto výlisky ponořeny do vody o teplotě 90°C na dobu 20 sekund, za účelem rozpuštění pórtvorného media. Je však velmi pravděpodobné, že se v objemu materiálu vyskytovali také uzavřené póry, ze kterých sacharóza touto metodou odstraněna nebyla. Následně byly tyto vzorky dvoufázově slinovány ve vakuu při teplotách 600 °C po dobu 60 minut resp. 1200 °C dalších 60 minut. K ochlazení vzorků došlo v peci taktéž při vakuu, aby bylo zamezeno vysokoteplotní oxidaci povrchu vzorku a difuzi atmosférických prvků dovnitř materiálu a tím i vzniku nežádoucích sekundárních fází. Hlavním rizikem z hlediska změny korozní odolnosti byla difuze nevytlouhaného a následně termicky rozloženého roztaveného pórtvorného média (především atomů uhlíku, kyslíku a vodíku) do titanové matrice a vznik sekundárních fází. V důsledku tvorby těchto fází je zde předpoklad, že se korozní vlastnosti vzorků budou měnit v závislosti na množství intersticiálních prvků v rozpuštěných v tuhém roztoku.

Plochy vzorků byly studovány v broušeném stavu, kdy poslední broušení probíhalo na SiC papírech o zrnitosti 1200. Před měřením byla na vzorku vymezena nominální exponovaná plocha 1 cm^2 a vzorky byly umístěny do korozní cely se zkušebním roztokem. Po uplynutí jedné hodiny byla započata samotná polarizační zkouška v izotonickém roztoku o teplotě $37 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ dle normy ASTM F2129. Zaznamenané korozní křivky a z nich pomocí Tafelovy a Sternovy metody odvozené veličiny jsou znázorněny na obrázku 9.2, resp. v tabulce 9.2.



Obrázek 9.2 Polarizační křivky pro vzorky 1, 2 a 3 s vyznačenou proudovou hustotou odpovídající potenciálu průrazu a repasivace

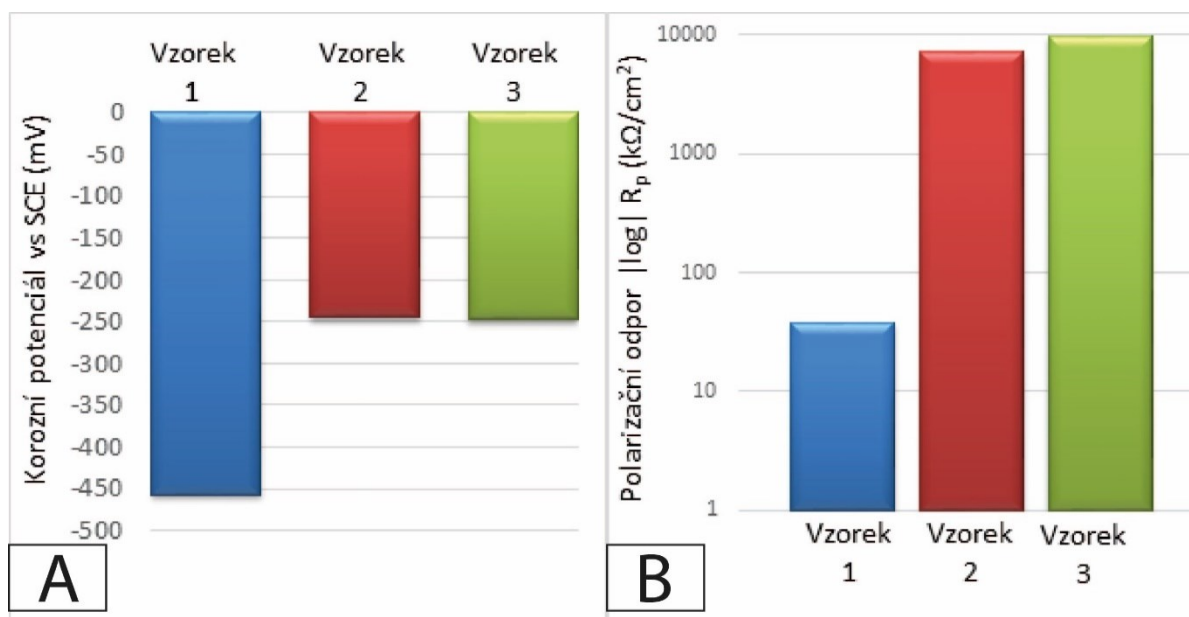
Grafické znázornění vypočtených hodnot (z tabulky 9.2) je ilustrováno grafy na obrázku 9.3, kde je zachycena velikost polarizačního odporu a hodnota korozního potenciálu získaná Tafelovou metodou. Potenciály průrazu a repasivace zjištěné průsečíkovou a konvenční metodou jsou pak zaznamenány v tabulce 9.3.

Tabulka 9.2 Korozní vlastnosti vzorků 1-3 zjištěné Tafelovou a Sternovou metodou

Vzorek	Korozní potenciál E_{cor} vs. SCE (mV)		Korozní rychlost v_k (nm/rok)	Polarizační odpor R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
	Tafelova metoda	Sternova metoda	Tafelova metoda	Tafelova metoda	Sternova metoda
1	-457	-450	1675	38	35
2	-245	-251	12	7110	6820
3	-248	-249	18	9750	9330

Tabulka 9.3 Hodnoty potenciálu průrazu a repasivace

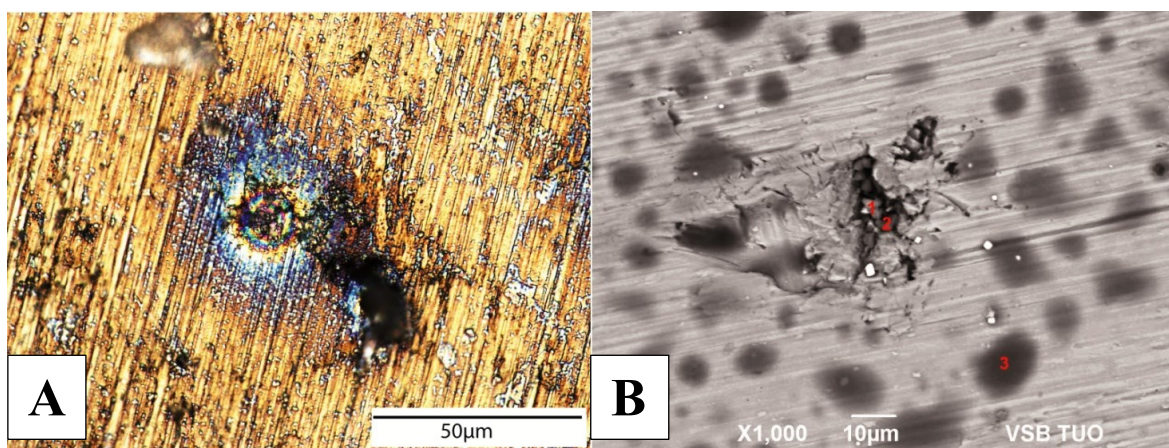
Vzorek	Hodnoty charakteristických potenciálů vs. SCE (mV)			
	E_{dep}	$E_{dep-konv}$	E_{rep}	$E_{rep-konv}$
1	-	1245	-	2820
2	~1350	987	1750	2282
3	-	567	1450	1687

**Obrázek 9.3** Grafické znázornění hodnot: A) korozního potenciálu (dle Taffela) a B) polarizačního odporu pro vzorky 1-3

Po provedení korozních zkoušek byl povrch důkladně prozkoumán technikami optické a elektronové mikroskopie. Korozní důlky vzniklé při elektrochemických zkouškách byly od původních pórů snadno rozpoznatelné v důsledku přítomnosti barevných obrazců v blízkém okolí těchto míst, což bylo zdokumentováno na obrázku 9.4 (A). Obrázek 9.4 (B) pak zachycuje mimo jiné i místa provedené EDX analýzy, jejíž výsledky jsou patrné v tabulce 9.5.

Tabulka 9.4 Chemické složení získané semikvantitativní EDX analýzou z míst vyznačených v obrázku 9.4 B

Oblast	Chemické složení oblastí (at. %)					
	O	Na	Si	Cl	Ca	Ti
1	39,88	24,53	0,19	14,16	1,81	19,44
2	25,10	37,12	0,23	22,27	1,77	13,51
3	55,03	0,56	nelze	13,97	7,85	22,58



Obrázek 9.4 Korozní důlky sledované A) optickou a B) elektronovou mikroskopií s vyznačenými místy EDX analýzy v návaznosti na tabulku 9.4

Diskuse

Tento experiment si kladl za cíl vyhodnotit korozní vlastnosti slinovaných vzorků s řízenou pórovitostí v simulovaném prostředí organismu. Průběh polarizačních křivek snímaných v průběhu potenciodynamické polarizace vzorků potvrdil předpoklad posunutí korozního potenciálu v závislosti na jejich porositě. Vzorky s přidavkem pórotvorné látky vykazovaly v porovnání s referenčním vzorkem bez přidavku sacharózy značně pozitivnější korozní potenciál, a to více než 200 mV. V praxi to znamená, že pasivní vrstva na povrchu těchto vzorků je za studovaných podmínek termodynamicky stabilnější a více ušlechtilá, než je tomu v případě referenčního vzorku. Tento materiál je tedy v Beketovově řadě situován blíže nulovému potenciálu reprezentovanému standartní vodíkovou elektrodou než referenční vzorek. S nižším korozním potenciálem také roste riziko (a případně i rychlost) anodického rozpouštění tohoto materiálu v případě vzniku galvanického článku při vodivém spojení s více ušlechtilým materiálem [127,151].

Dále bylo z průběhu křivek pomocí Taffelovy metody zjištěno, že polarizační odpor byl v případě vzorků s řízenou pórovitostí o více než dva řády vyšší než v případě referenčního vzorku bez přidavku sacharózy. Tento jev souvisí s charakterem ochranné pasivní vrstvy na povrchu vzorků. Studiemi bylo dokázáno, že v případě kompaktní vrstvy s částicemi vázanými kovalentními vazbami, je dosahováno vysokého polarizačního odporu, neboť je tato vrstva nevodivá a slouží jako bariéra proti průchodu nosičů elektrického náboje. Čím je tato vrstva kompaktnější, tím méně obsahuje defektů (prasklin, míst se sníženou tloušťkou,...) kde je soustředěna většina toku elektrického náboje, což vede také ke zvýšení polarizačního odporu. Výrazná změna je také ve vypočtené rychlosti celkové koroze, která opět indikuje, že vzorky

s řízenou pórovitostí jsou v tomto prostředí chráněny velmi kompaktní pasivní vrstvou, která snižuje rychlost koroze v porovnání s referenčním vzorkem až o dva řády [152,153].

Z vyhodnocení potenciálu průrazu a repasivace průsečíkovou metodou i pro konkrétní hodnotu proudové hustoty bylo zjištěno, že změna charakteru prostředí, především jeho oxidační schopnost daná vnějším potenciálem přiváděným na vzorek má u vzorků s řízenou pórovitostí za následek výrazný posun těchto potenciálů k nižším hodnotám. Hodnoty potenciálu průrazu u vzorku s 25 hm. % sacharózy dokonce klesla pod hranici 600 mV vs. SCE, která je obecně označována za dostačující pro kladné hodnocení vzorku [127]. Toto bylo nejspíše způsobeno strukturními změnami v objemu materiálu v průběhu slinování, kdy prvky z termicky rozloženého pórotvorného media difundovaly do okolního materiálu a vytvořily sekundární fáze bohaté prvky uvolněnými při termickém rozkladu sacharózy (uhlík, kyslík), což mělo za následek negativní změnu potenciálu průrazu a repasivace. Negativně se na hodnotách těchto potenciálů může podílet i vznik galvanických mikročlánků ve struktuře materiálu [154]. Oblasti o rozdílném chemickém složení byly pozorovány i metodami elektronové mikroskopie za použití zobrazení povrchu ve zpětně odražených elektronech, které poskytují základní informaci o materiálovém kontrastu. Toto je především patrné z obrázku 9.4 (B), kdy jsou na povrchu vzorku jasně vidět tmavé skvrny, které signalizují přítomnost prvků s nižším atomovým číslem ve struktuře, což bylo prokázáno i EDX analýzou. Chlor a sodík nalezený v analyzovaných oblastech mají pravděpodobně svůj původ v korozních roztocích.

Na základě výsledků získaných za použití metody polarizační voltametrie lze tedy tvrdit, že metoda přípravy vzorků s řízenou pórovitostí za použití sacharózy jakožto pórotvorného media má za daných podmínek pozitivní vliv na korozní potenciál, korozní rychlost a polarizační odpor, velmi negativně však ovlivňuje hodnoty potenciály průrazu a repasivace. Proto tuto metodu nelze jednoznačně doporučit pro výrobu trvalých tělních náhrad, avšak jedná se o možnou alternativu například k tzv. 3D tisku těchto aplikací.

10 ELEKTROCHEMICKÉ POVRCHOVÉ ÚPRAVY KOROZIVZDORNÝCH OCELÍ A HODNOCENÍ TAKTO UPRAVENÝCH POVRCHŮ

Jak již bylo řečeno v úvodních kapitolách této práce, korozivzdorné oceli jsou jako materiál pro výrobu dočasných i trvalých implantátů stále více nahrazovány titanovými slitinami. Především z ekonomického hlediska jsou však stále používány pro konstrukci základních medicínských pomůcek a nástrojů, na které nejsou z hlediska korozní odolnosti kladeny tak vysoké požadavky. Pro výrobu nemocničních lehátkových konstrukcí, stojanů, držáků infuzí apod. je stále jednou z nejčastěji využívaných ocelí austenitická ocel typu 1.4301 (AISI 304, X5CrNi18-10). Povrch těchto aplikací je však nutné udržovat sterilní, za tímto účelem jsou tato zařízení dezinfikována v pravidelných intervalech za použití sterilizačních prostředků dle platných norem. Pro konstrukci především dočasných implantátů je dle normy ASTM F138 [155] vhodná austenitická ocel třídy 1.4404 (AISI 316L, X2CrNiMo 17-12-2), jejíž povrch je možné dále modifikovat různými metodami povlakování [57].

10.1 Vliv pasivace na korozní vlastnosti oceli 1.4301 v roztoku chlornanu sodného

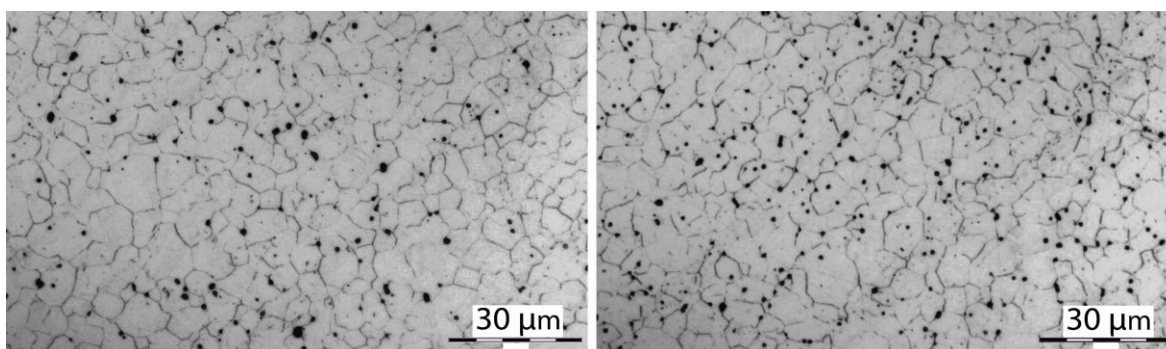
Motivací tohoto experimentu bylo prokázat a kvalitativně popsat vliv chemické pasivace povrchu oceli 1.4301 na korozní odolnost tohoto typu materiálu vůči působení dezinfekčních činidel na bázi roztoku chlornanu sodného (chem. vzorec NaClO) o různé koncentraci. Údržba zařízení v lékařských zařízeních probíhá dle platných zákonů a vyhlášek daného státu, v ČR se tento proces řídí vyhláškou č. 306/2012 Sb., kterou se upravují podmínky předcházení vzniku a šíření infekčních onemocnění a hygienické požadavky na provoz zdravotnických zařízení a ústavů sociální péče. V USA se tento proces provádí dle nařízení „Centra pro kontrolu nemocí a prevenci“. Obě tato nařízení však doporučují stejné postupy dezinfekce některých pomůcek a jejich povrchů za použití činidel a prostředků s obsahem chlornanu sodného o koncentraci 4 – 6 hm. %. Podle těchto doporučení se dále může uplatnit ředění těchto prostředků s pitnou vodou a to v poměru 1:10 až 1:100 ve prospěch vody. V odůvodněných případech a pro povrchy s nízkým rizikem kontaminace může být ředění ještě nižší [156].

Pro samotný experiment bylo vytvořeno 6 vzorků z oceli 1.4301, jejíž mikrostruktura je ilustrována na obrázku 10.1. Obsah legujících prvků v této oceli je patrný z tabulky 10.1. Vzorky ve formě příčných řezů kruhovou tyčí o průměru 12 mm měly velikost exponované plochy $1,13 \text{ cm}^2$. První sada obsahovala 3 vzorky s povrchem jemně broušeným (brusný papír o zrnitosti 2500) a pasivovaným za normální teploty dle normy ASTM A 967 v roztoku

kyseliny dusičné o koncentraci 40 obj. % po dobu 60 minut [157]. Druhá sada obsahovala jen vzorky s jemně broušeným povrchem bez dalšího chemického ošetření. Před každým měřením byly povrchy vzorků dokonale odmaštěny acetonem a osušeny proudem vzduchu.

Tabulka 10.1 Obsah legujících prvků ve studované oceli 1.4301

Obsah legujících prvků (hm. %)										
C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	N	Cu
0.022	0.033	0.030	0.308	1.467	18.240	8.050	0.344	0.004	0.090	0.367



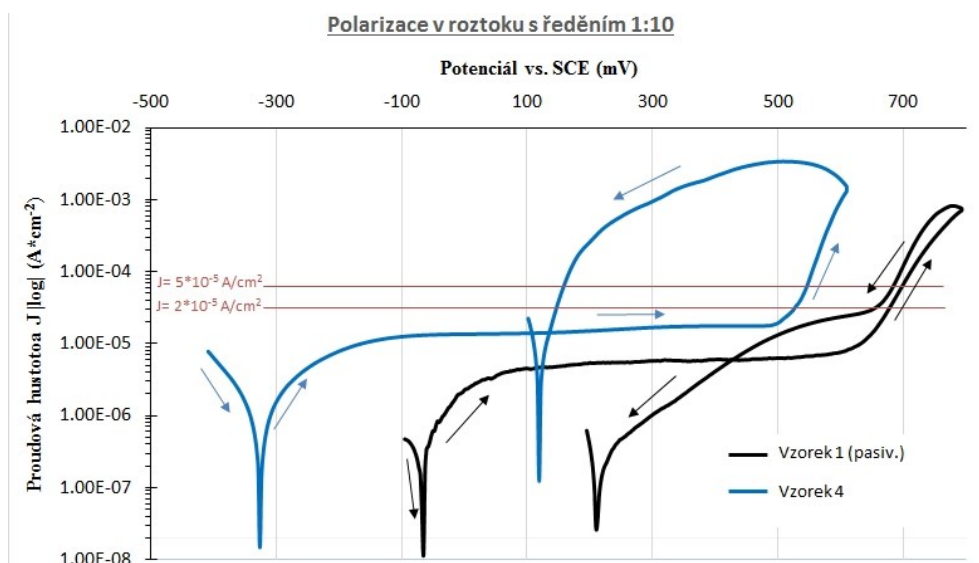
Obrázek 10.1 Mikrostruktura studované oceli 1.4301

Vzorky byly testovány v roztocích o různých koncentracích chlornanu sodného. K přípravě těchto roztoků bylo použito činidlo s nominálním obsahem chlornanu 4,7 hm. %. Ředění bylo prováděno v souladu s doporučením [156], a to v poměru 1:10, 1:100 a 1:1000 ve prospěch vody. V každém roztoku o různé koncentraci aktivní látky byl vždy testován jeden vzorek z dané sady. Celkový přehled o značení, povrchové úpravě vzorku a roztoku, ve kterém byl testován, je patrný z tabulky 10.2.

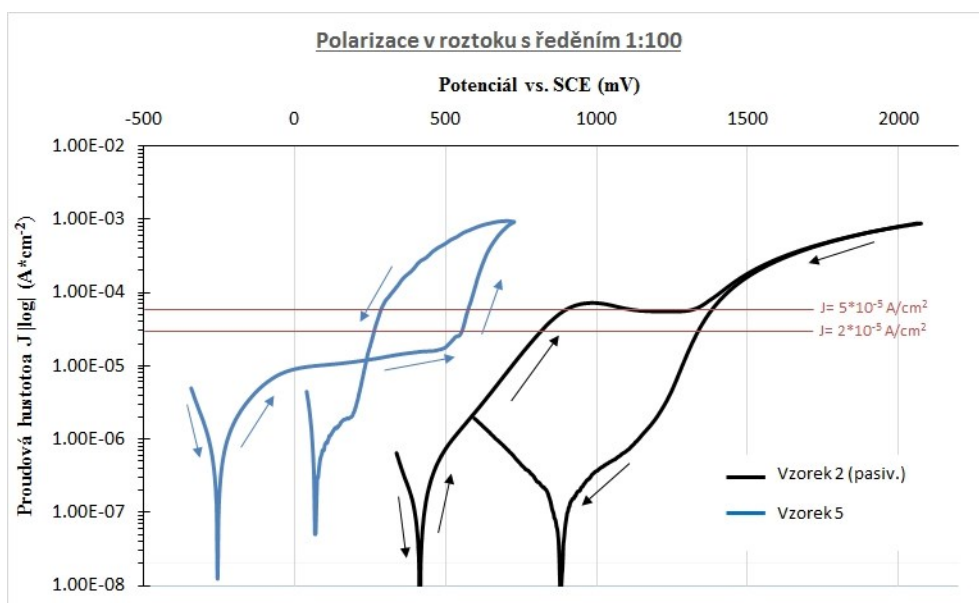
Tabulka 10.2 Značení vzorků a ředění testovacích roztoků

Označení vzorku	Stav povrchu	Ředění testovacího roztoku NaClO v H ₂ O	Hm. % NaClO v roztoku H ₂ O
1	broušený + pasivovaný	1:10	4.7
2	broušený + pasivovaný	1:100	0.47
3	broušený + pasivovaný	1:1000	0.047
4	broušený	1:10	4.7
5	broušený	1:100	0.47
6	broušený	1:1000	0.047

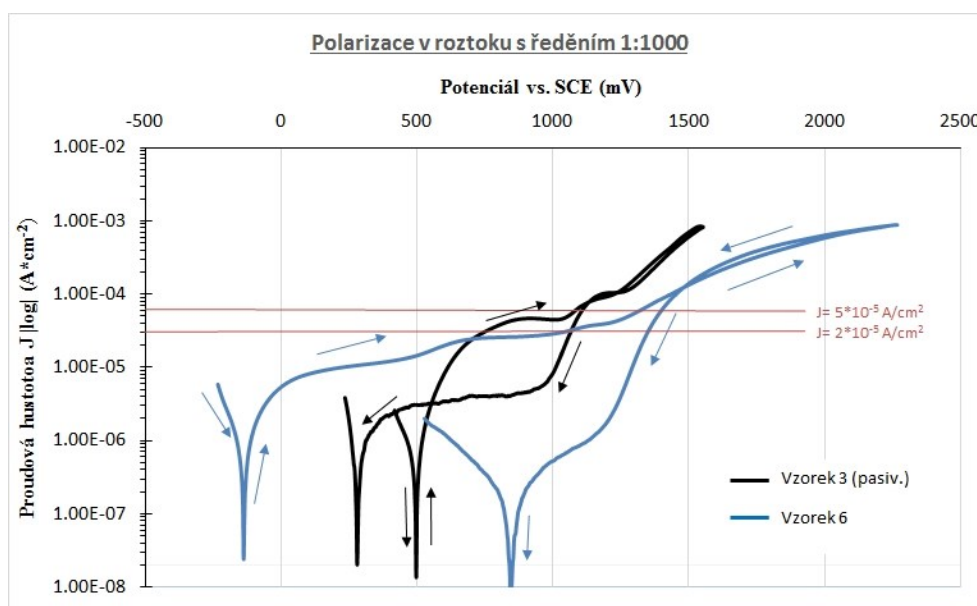
Test potenciodynamické polarizace byl prováděn za podmínek co nejbližších využití těchto materiálů v praxi, takže měření započalo ihned po vložení daného vzorku do korozní cely, což v praxi symbolizuje nanesení dezinfekčního roztoku na povrch. Chlornan sodný se působením vody a UV záření rychle rozkládá, byla proto zvolena vyšší polarizační rychlost (2 mV/s), aby bylo možné minimalizovat vliv snižující se koncentrace účinné látky v roztoku. Průběh křivek byl opět zaznamenáván a je zobrazen v grafech na obrázcích 10.2, 10.3 a 10.4.



Obrázek 10.2 Polarizační křivky pasivovaného a nepasivovaného vzorku v roztoku s ředěním 1:10



Obrázek 10.3 Polarizační křivky pasivovaného a nepasivovaného vzorku v roztoku s ředěním 1:100



Obrázek 10.4 Polarizační křivky pasivovaného a nepasivovaného vzorku v roztoku s ředěním 1:1000

Z průběhu polarizačních křivek byly dále Taffelovou a Sternovou metodou vyhodnoceny základní korozní parametry pasivovaných a nepasivovaných vzorků v testovacích roztocích. Hodnoty těchto parametrů jsou uvedeny v tabulce 10.3

Tabulka 10.3 Základní korozní parametry pasivovaných a nepasivovaných vzorků

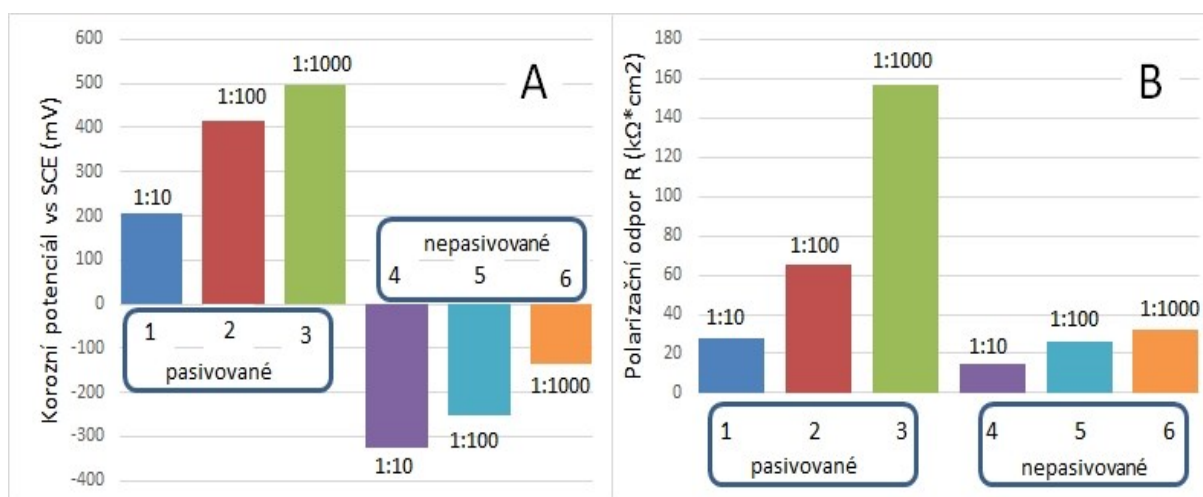
Vzorek, roztok	Korozní potenciál vs. SCE (mV)		Korozní rychlost (μm/rok)	Polarizační odpor R_p (kΩ·cm²)	
	Taffelova metoda	Sternova metoda	Taffelova metoda	Taffelova metoda	Sternova metoda
1, roztok 1:10	204	211	5.7	28	29
2, roztok 1:100	415	414	1.2	65	58
3, roztok 1:1000	498	477	0.9	157	156
4, roztok 1:10	-324	-325	9.2	15	16
5, roztok 1:100	-254	-254	5.8	26	27
6, roztok 1:1000	-136	-136	4.4	32	32

Z průběhu křivek byly dále získány nebo odečteny charakteristické potenciály průrazu pasivní vrstvy a při zpětné polarizaci pak i potenciály repasivace. Hodnoty těchto potenciálů jsou patrné z tabulky 10.4.

Tabulka 10.4 Hodnoty charakteristických potenciálů průrazu a repasivace

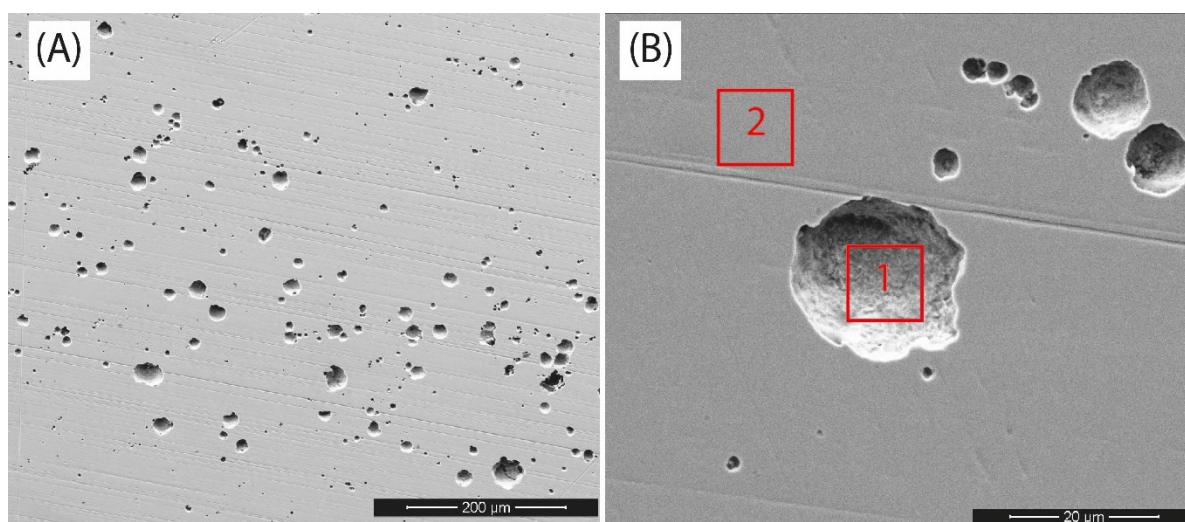
Vzorek, roztok	Hodnoty charakteristických potenciálů vs. SCE (mV)			
	E_{dep}	$E_{\text{dep-konv}}$	E_{rep}	$E_{\text{rep-konv}}$
1, roztok 1:10	637	697	635	652
2, roztok 1:100	nelze	912	nelze	1336
3, roztok 1:1000	nelze	1110	nelze	1075
4, roztok 1:10	514	546	144	146
5, roztok 1:100	522	574	234	262
6, roztok 1:1000	nelze	1337	1505	1347

Pro lepší orientaci v hodnotách byly na základě hodnot z tabulky 10.3 sestaveny grafy v obrázku 10.5, který zachycují vliv pasivace povrchu vzorků a ředění testovacích roztoků na korozní potenciál resp. polarizační odpor zjištěný Tafelovou metodou.



Obrázek 10.5 Grafické znázornění (A) korozního potenciálu a (B) polarizačního odporu pasivovaných a nepasivovaných vzorků v závislosti na ředění roztoku

Jelikož nad potenciálem průrazu dochází k rychlému rozvoji především lokálních druhů korozního napadení, vykazovaly povrchy všech vzorků přítomnost korozních bodů a důlků, jejichž charakter, především hloubka a průměr, se pro jednotlivé vzorky měnily jen nepatrně. V objemu korozních bodů však nebyly nalezeny žádné korozní produkty. Povrch vzorků po provedení korozních testů je při různých zvětšeních ilustrován na obrázku 10.6. Přibližné chemické složení oblastí vymezených v tomto obrázku, tj. vnitřního povrchu korozního důlku a volného (nenapadeného) povrchu vzorku je zachyceno v tabulce 10.5.



Obrázek 10.6 (A) pasivovaný povrch vzorku po provedení korozních zkoušek, (B) detail korozního důlku a jeho okolí s vyznačenými oblastmi EDX analýzy

Tabulka 10.5 Výsledky EDX analýzy oblastí z obrázku 10.6

Oblast	Chemické složení (hm. %)				
	O	Si	Cr	Fe	Ni
1	6.00	0.70	17.98	67.10	8.22
2	5.38	0.66	17.91	67.95	8.10

Diskuse

Cílem této části výzkumu bylo zhodnotit vliv vhodných dezinfekčních roztoků s obsahem chlornanu sodného o různé koncentraci na broušený resp. broušený a následně pasivovaný povrch oceli 1.4301.

Průběh polarizačních křivek pasivovaných vzorků z obrázků 10.2 až 10.4 prokazuje v porovnání se vzorky s jen broušeným povrchem posunutí korozního potenciálu ke kladnějším hodnotám, a to i o více než 500 mV. Potenciály průrazu a repasivace jsou při ředění 1:10 a 1:100 pro pasivované vzorky taktéž značně posunuty ke kladnějším hodnotám, což svědčí o větší elektrochemické stabilitě povrchu. V případě ředění 1:1000 vykazuje broušený povrch abnormální chování, které je pravděpodobně způsobené nízkou oxidační schopností prostředí s velmi nízkým obsahem chlornanu, kdy dochází k průrazu pasivní vrstvy pasivovaných vzorků při nižších potenciálech, než je tomu v případě broušeného povrchu. Z křivek je pak dále velmi dobře patrné, že oblast mezi překročením potenciálu průrazu a dosažením potenciálu repasivace

je pro pasivované vzorky značně užší, z čehož lze usuzovat na menší množství odkorodovaného materiálu v porovnání s broušenými vzorky [158]. Na základě tabulky 10.3 lze konstatovat, že s menší koncentrací aktivní látky v roztoku klesá i rychlost koroze, avšak pro vzorky s pasivovaným povrchem je rychlost koroze značně nižší, než pro vzorky s jen broušeným povrchem. Pro roztok s obsahem chlornanu sodného 4,7g NaClO na 1 litr roztoku dosahuje rychlost koroze pasivovaného vzorku 1,2 $\mu\text{m}/\text{rok}$ oproti 5,8 $\mu\text{m}/\text{rok}$ pro vzorek s broušeným povrchem. Tyto hodnoty jsou však přepočteny pro případ koroze celého povrchu, je tedy možné očekávat, že rychlost koroze vztažené ke korozním bodům bude vyšší až o několik řádů. Desinfekce povrchů se těmito roztoky však provádí zpravidla několikrát týdně a chlornan sodný se působením UV záření rychle rozkládá, v praxi je tedy možné očekávat, že povrch bude tomuto roztoku vystaven pouze několik hodin týdně, což povede ke snížení korozní rychlosti. Na základě výsledků z tabulky 10.3 lze také předpokládat, že pasivační vrstva je velmi kompaktní a brání průniku nosičů elektrického náboje, což se projeví na zvýšení hodnot polarizačního odporu. Nízký polarizační odpor broušených vzorků nasvědčuje na přítomnost méně kompaktní případně pasivní tenčí vrstvy s horšími izolačními vlastnostmi [157,159]. Pozorování povrchu vzorků nepotvrdilo jiné rozložení nebo tvar korozních důlků pro vzorky s rozdílnou úpravou povrchu, většina projevů lokalizovaného korozního napadení byla soustředěna ve vnější třetině průměru vzorků, kde bylo při metalografickém pozorování optickou mikroskopií pozorováno nejvíce drobných karbidických částic. EDX analýza objemu korozních důlků neodhalila přítomnost korozních produktů, a tak je možné usuzovat o jejich dokonalé rozpustnosti v korozním roztoku.

10.2 Hodnocení vlivu elektrochemické anodizace oceli 1.4404 na výsledné vlastnosti povrchu a vhodnost pro jeho další povlakování

Korozivzdorné oceli řadíme mezi bioinertní biomateriály, to znamená, že organismy na jejich přítomnost reagují neutrálně. Je-li např. kloubní náhrada z korozivzdorných ocelí implantována a dojde-li k přímému kontaktu s kostní tkání, dochází k primárnímu vzniku vazivové tkáně na povrchu aplikace. Tento jev je žádoucí především u dočasných implantátů, protože nedochází ke vzniku trvalých spojení mezi povrchem materiálu a tkání, což ulehčuje jejich extrakci. Pro střednědobé (např. hřeby a výztuhy) a permanentní implantáty (např. kloubní náhrady) je preferován vznik trvalých vazeb kostních buněk přímo na povrch aplikace, což dovoluje její silné ukotvení v tkáni. Jednou z možností, jak zvýšit adhezi tkáně k substrátu

je zvýšení jejího volného povrchu a tím i skutečné plochy k uchycení buněk, druhou možností je pak povlakování povrchu bioaktivními látkami [92,160,161]. Hlavní motivací této kapitoly je objasnit možnost elektrochemické úpravy povrchu oceli 1.4404 za účelem jeho zdrsňení a posoudit vhodnost této metody pro předúpravu povrchu pro následné povlakování anorganickými látkami bioaktivního charakteru.

K hodnocení a všem zkouškám byl použit plech z výše jmenované oceli dodaný firmou Ekomor s.r.o., ze kterého byly připraveny vzorky o rozměru 150 x 50 x 3 mm. Chemické složení této oceli je normováno dle ASTM A240 [162] a je uvedeno v tabulce 10.6.

Tabulka 10.6 Chemické složení oceli 1.4404 (ISI 316 L)

Chemické složení (hm. %)									
C	P	S	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Fe
< 0.03	< 0.045	< 0.03	< 0.75	< 2	16-18	10 - 14	2 - 3	< 0.1	dopočet

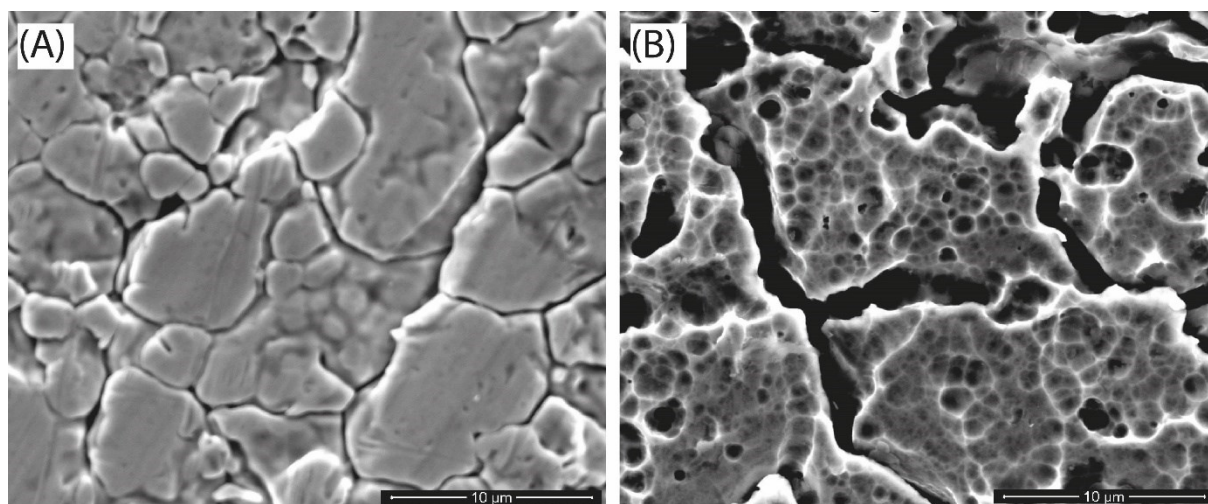
Tyto vzorky byly dále rozděleny do kategorií podle způsobu jejich následující úpravy. Povrch prvního vzorku byl pouze odmaštěn a elektrochemicky povlakován hydroxyapatitem (HA). Povrch druhého vzorku byl odmaštěn, anodizován a elektrochemicky povlakován hydroxyapatitem. Třetí vzorek byl upraven stejně jako druhý vzorek, avšak byl dále tepelně zpracován. Značení vzorků a procesy jejich další úpravy jsou uvedeny v tabulce 10.7.

Tabulka 10.7 Značení vzorků a procesy jejich další úpravy

Vzorek	Způsob úpravy vzorků			
	Odmaštění	Anodizace	Syntéza HA	Tep. zpracování
1	Ano	Ne	Ano	Ne
2	Ano	Ano	Ano	Ne
3	Ano	Ano	Ano	Ano
4 (ref.)	Ano	Ne	Ne	Ne

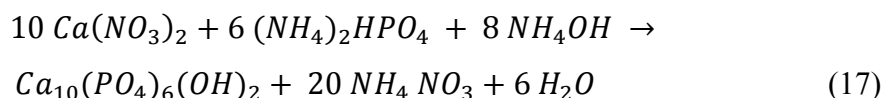
Při procesu anodizace korozivzdorných ocelí dochází k přednostnímu rozpouštění elektrochemicky nestabilních fází, případně oblastí ochuzených o chrom (např. v okolí karbidických částic a v okolí hranic zrn) za vzniku povrchu s vysokou drsností. Parametry výsledného povrchu mohou být ovlivněny několika faktory, nejvýznamnější z nich však jsou potenciál anodizace, čas anodizace a složení anodizačního roztoku. V tomto případě byl použit

roztok 10 obj. % destilované vody a 90 obj. % glycerinu, účinnou látkou byl fluorid sodný (NaF) o koncentraci 0.1M / litr roztoku. Při anodizaci dochází k reakci fluoridových iontů s atomy substrátu za vzniku komplexních sloučenin rozpustných ve vodě a tím i projevům lokální koroze a vzniku povrchu s vysokou drsností. Anodizace všech vzorků diskutovaných v rámci této kapitoly probíhala po dobu 600 sekund a při potenciálu 10 V [163,164]. Povrch vzorku 1 s povrchem v dodaném stavu a vzorku 2 po anodizaci ale před dalším povlakováním je ilustrován na obrázku 10.7.



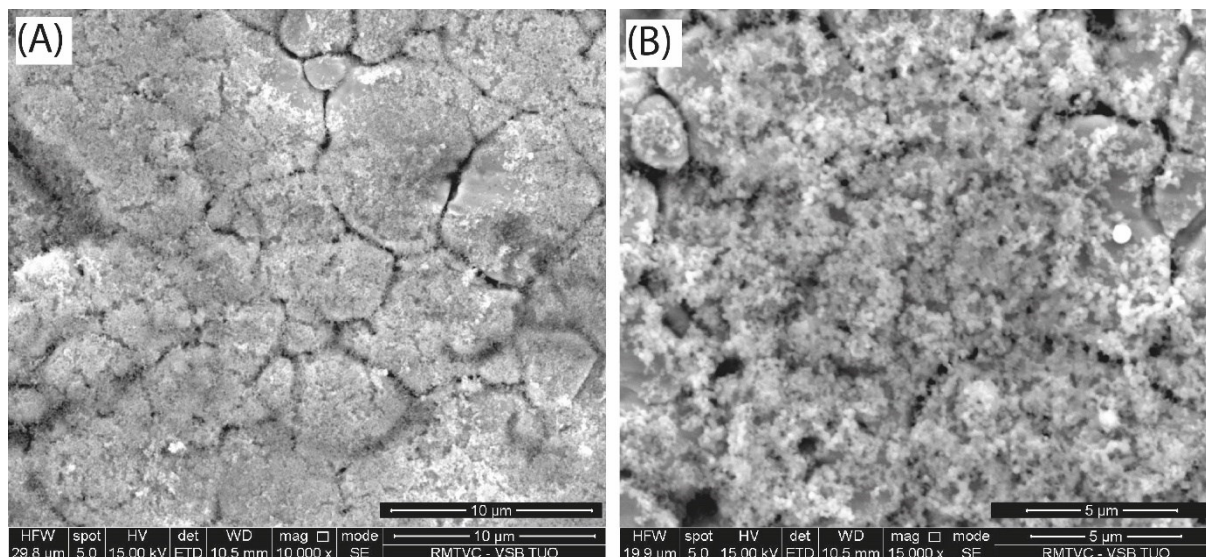
Obrázek 10.7 Povrch vzorku (A) v dodaném stavu, (B) po anodizaci 10V/600s

Proces elektrochemické depozice (někdy též nazývané elektroforézou nebo metodou sol-gel) částic hydroxyapatitu probíhal z vodného roztoku s obsahem amoniaku a přísadkou prekurzorů o koncentraci 0.042 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ a 0.025 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Při tomto procesu dochází na vzorku, který je připojen jako pracovní elektroda a umístěn v roztoku, k přímé syntéze hydroxyapatitu podle rovnice (17) [165,166]. Vylučování částic probíhalo celkem v 200 cyklech. Jeden cyklus trval 3 sekundy a skládal se z polarizační části, kdy byl na vzorek po dobu 2 sekund přiváděn potenciál -2,0 V (vs. NHE) a neutrální části trvající 1 sekundu, kdy byl potenciál na vzorku roven nule. Povrch vzorků po přímé syntéze částic je ilustrován na obrázku 10.8.



Tepelné zpracování probíhalo za nízkého tlaku (~10 Pa) při teplotě 400 °C po dobu 20 minut a vzorek byl dochlazen opět v peci na pokojovou teplotu. Vzhledem k malé tloušťce

vzorku byla zvolena rychlost ohřevu 20 °C/s. Samotné tepelné zpracování bylo provedeno za účelem vzniku částečného difuzního spojení mezi vrstvou hydroxyapatitu a substrátem a zlepšení adhezního spojení. Dle [167] během žhání dochází k odpaření molekul vody, které byly ke komplexní molekule hydroxyapatitu vázány slabými vazebnými silami jako ligandy.

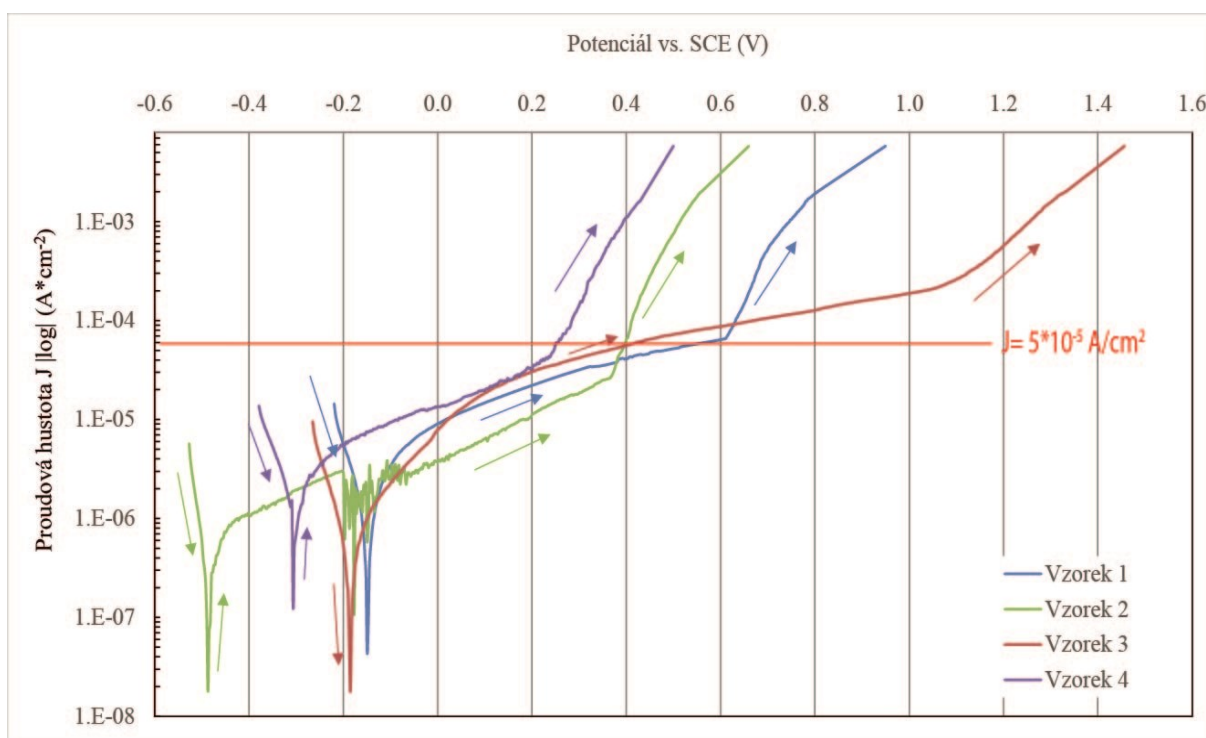


Obrázek 10.8 Povrchy (A) vzorku 1 po přímé syntéze částic, (B) vzorku 3 po anodizaci, přímé syntéze a tepelném zpracování

Pro hodnocení korozních parametrů výše uvedených vzorků byla opět použita metodika dle normy ASTM F2129 avšak bez zpětné polarizace. Vzorky byly testovány v Tyrodově roztoky při teplotě $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Korozní křivky z tohoto měření jsou ilustrovány na obrázku 10.9. Hodnoty základních korozních parametrů byly z průběhu křivek opět vyhodnoceny jak Taffelovou, tak Sternovou metodou a jsou porovnány v tabulce 10.8. Hodnoty potenciálů průrazu jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce 10.9.

Tabulka 10.8 Hodnoty korozních parametrů vzorků s rozdílným zpracováním povrchu

Vzorek	Korozní potenciál vs. SCE (mV)		Korozní rychlost ($\mu\text{m}/\text{rok}$)		Polarizační odpor R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
	Taffelova metoda	Sternova metoda	Taffelova metoda	Taffelova metoda	Taffelova metoda	Sternova metoda
1	-155	-154	9.6	12	12	12
2	-489	-491	2.3	35	32	32
3	-191	-190	4.0	30	29	29
4 (ref.)	-308	-307	0.2	7	9	9



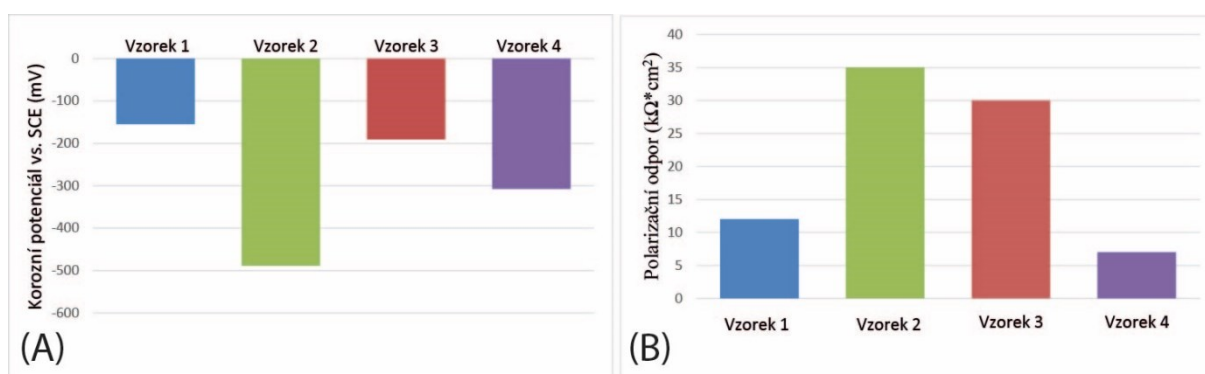
Obrázek 10.9 Polarizační křivky vzorků 1-3

Tabulka 10.9 Potenciály průrazu pro vzorky 1-3

Vzorek	Potenciály průrazu (mV vs. SCE)	
	E _{dep}	E _{dep-konv}
1	630	589
2	386	395
3	nelze	426
4 (ref.)	242	245

Grafické znázornění hodnot korozních potenciálů jednotlivých vzorků a polarizačních odporů (dle Taffela) je ilustrováno na obrázku 10.10.

K hodnocení drsnosti povrchu byla použita kontaktní metoda, kdy pohyblivý hrot kopíroval sledovaný povrch a byl snímán jeho reliéf. Touto metodou však nemohl být hodnocen povrch s nanočásticemi, jelikož by došlo k jejich odtržení od povrchu a byl by opět měřen jen reliéf podkladního substrátu. Indexy drsnosti povrchu v dodaném stavu a stavu po anodizaci byly hodnoceny mimo oblast korozních zkoušek ve dvou na sobě kolmých směrech, kdy délka snímaného úseku v každém směru byla 20 mm. Výsledné hodnoty parametrů drsnosti z obou směrů pak byly zprůměrovány a jsou uvedeny v tabulce 10.10.



Obrázek 10.10 Grafické znázornění hodnot korozního potenciálu a (B) polarizačního odporu

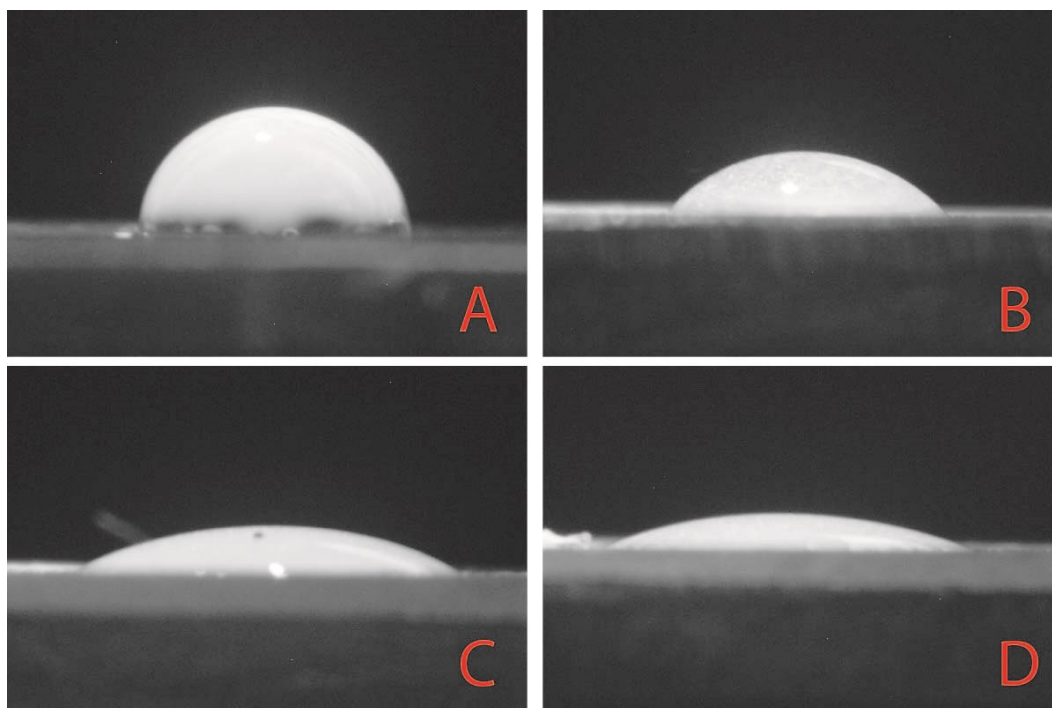
Tabulka 10.10 Indexy drsnosti povrchu měřené kontaktní metodou

Stav povrchu	Indexy drsnosti (μm)	
	R_a	R_z
Dodaný	0.42	1.84
Anodizovaný	0.87	3.61

Úhel smáčení povrchů vzorku byl měřen metodou ležící kapky, která byla na povrch nanášena mikropipetou. Profilový pohled na ležící kapku byl následně zaznamenán a vyhodnocen softwarem ImageJ metodami „Dropsnake“, kdy jsou body křivky kopírující povrch kapky zadávány do obrazu manuálně a LB-ADSA metodou, kdy je manuálně upraven tvar prokládané křivky tak, aby opět co nejlépe kopíruje rozhraní vzduch/vodní kapka. V tomto případě byl opět použit Tyrodův roztok pro co nejbližší simulaci prostředí organismu. Pro každý povrch bylo vždy naměřeno alespoň 10 hodnot, které byly následně zprůměrovány. Směrodatná odchylka žádné sady měření nepřesáhla hodnotu 2 úhlových stupňů. Hodnoty aritmetických průměrů úhlů smáčení jsou pro jednotlivé vzorky a metody měření zobrazeny v tabulce 10.11. Tvar kapek na povrchu jednotlivých vzorků je zobrazen na obrázku 10.11.

Tabulka 10.11 Průměrné hodnoty kontaktního úhlu smáčení pro jednotlivé vzorky

Vzorek	Metody měření kontaktní úhlu	
	Dropsnake ($^\circ$)	LB-ADSA ($^\circ$)
1	39	41
2	30	29
3	24	26
4 (ref.)	89	94



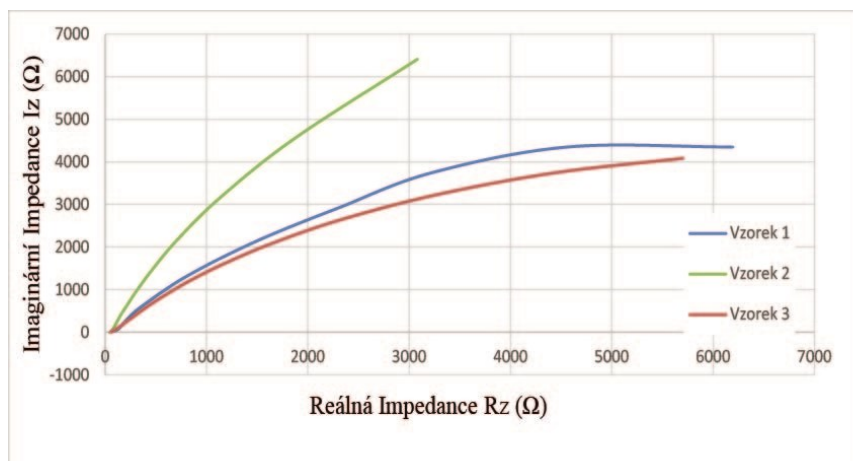
Obrázek 10.11 Charakteristický tvar kapek na povrchu (A) referenčního vzorku, (B) vzorku 1, (C) vzorku 2 a (D) vzorku 3

Přilnavost vrstvy částic hydroxyapatitu byla hodnocena odtrhovou metodou, kdy na povrch sledovaných vzorků byla epoxidovým lepidlem s garantovanou adhezní pevností byla přilepena hliníková panenka o průměru 20mm. Po vytvrzení epoxidu byl na panenku připojen hydraulický měřák a panenka byla odtrhnuta. Na každém vzorku bylo prováděno 5 odtrhových zkoušek, jejichž hodnoty byly zprůměrovány. Odchytky od aritmetického průměru pro žádnou ze sad vzorků nepřesáhly 15%. Referenční vzorek v tomto případě testován nebyl, neboť nebyl opatřen žádnou vrstvou. Dále byl sledován způsob porušení vrstvy částic, zda-li došlo k jejich odloupení ze substrátu, nebo došlo k „delaminaci vrstvy“, kdy část částic zůstala vázána na substrát, a zbytek byl přilepen na povrchu panenky. Hodnoty odtrhových napětí spolu s charakterem odtrhové plochy jsou zaznamenány v tabulce 10.12.

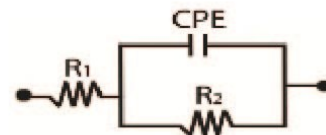
Tabulka 10.12 Hodnoty odtrhového napětí a charakter místa deadheze zkušební panenky

Vzorek	Odtrhové napětí (MPa)	Místo a charakter deadheze panenky
1	2.8	80% substrát/povlak, 20% povlak/lepidlo
2	6.2	50% epoxid/panenka, 50% delaminace vrstvy
3	8.4	80% epoxid/panenka, 20% povlak/lepidlo

Metodou EIS byly hodnoceny především elektrochemické parametry vrstvy částic. Za tímto účelem byly sledovány opět jen vzorky 1-3, vzorek 4 hodnocen nebyl z důvodu absence částic hydroxyapatitu na povrchu. Průběh hodnot impedance je zaznamenán na obrázku 10.12 (A). Na základě literární rešerše [168,169] pak byl sestaven ekvivalentní elektrický okruh, který byl použit pro tzv. „fitting“ křivek a kvantitativní hodnocení jednotlivých elementů ekvivalentního okruhu. Tento okruh je znázorněn na obrázku 10.12 (B).



(A)



(B)

Obrázek 10.12 (A) průběh křivek impedance a (B) ekvivalentní elektr. okruh pro „fitting“ (A) průběh křivek impedance a (B) ekvivalentní elektr. okruh pro „fitting“

Prvek R_1 v ekvivalentním okruhu vyjadřuje především elektrický odpor elektrolytu a všech spojů při zapojení vzorku v korozní cele. Prvek R_2 pak vyjadřuje měrný elektrický odpor povrchových vrstev vzorku proti polarizaci a je vztažen k velikosti exponované plochy. Prvek CPE (constant phase element) vyjadřuje posunutí průběhu elektrického proudu oproti přiváděnému napětí a je popsán dvěma parametry „ P “ a „ n “, které jsou dále využity pro kalkulaci kapacity daného elektr. okruhu potažmo sledovaného vzorku, kterou je možno vypočítat dle rovnice (18) [170,171].

$$C = \frac{(P \cdot R_2)^{\frac{1}{n}}}{R_2} \quad (18)$$

Kde je: C ... kapacitance povrchové vrstvy ($F \cdot cm^{-2}$)

P, n ... bezrozměrné parametry CPE

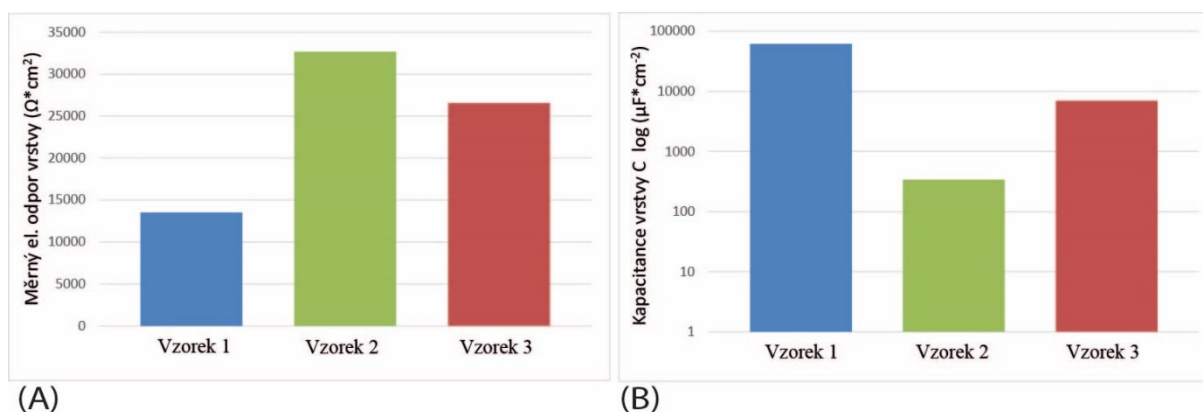
R_2 ... ohmický odpor prvku R_2 z ekvivalentního elektr. okruhu (Ω)

Hodnoty základních prvků z ekvivalentního okruhu a vypočtené hodnoty kapacitancí jsou pro jednotlivé vzorky zobrazeny v tabulce 10.13.

Tabulka 10.13 Hodnoty jednotlivých prvků ekvivalentního okruhu

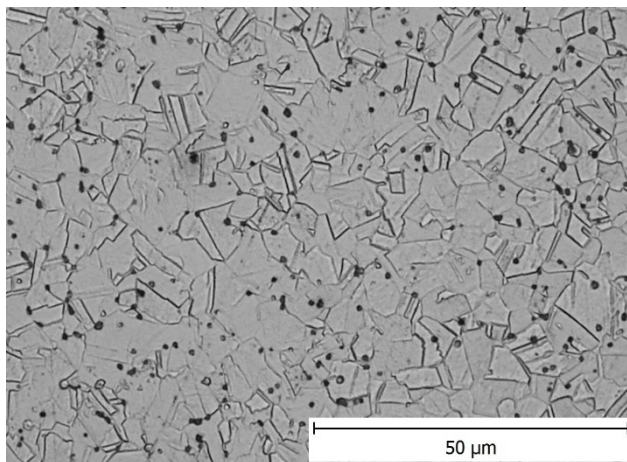
Vzorek	R_1 (Ω)	R_2 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$P \cdot 10^{-6}$	n	C ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1	62	13516	129	0.70	61275
2	60	32675	39	0.87	339
3	72	26550	59	0.75	7010

Grafické znázornění hodnot R_2 (měrného odporu vrstvy) a vypočtené C (kapacitance vrstvy) je pro jednotlivé vzorky znázorněno na obrázku 10.13.



Obrázek 10.13 Grafické znázornění hodnot EIS analýzy pro sledované vzorky opatřené vrstvou částic

Struktura sledovaného substrátu obsahovala rovnoosá austenitická zrna, která jsou pro tento typ materiálu po normalizačním žihání typická. Rozložení sekundárních částic ve struktuře koreluje s rozložením důlků na povrchu vzorků po elektrochemické anodizaci. Na základě toho lze uvažovat, že přednostně dochází k rozvoji lokalizovaného napadení a vzniku důlků v těsném okolí těchto částic, které je nejnáchylnější k tomu typu poškození vlivem nižší koncentrace chromu v matici. Mikrostruktura základního materiálu je ilustrována na obrázku 10.14.



Obrázek 10.14 Mikrostruktura oceli 1.4404 (AISI 316L)

Diskuse

Cílem výzkumu v rámci této kapitoly bylo zhodnotit vliv předúpravy substrátu z korozivzdorné oceli 1.4404 formou anodizace na výsledné korozní a další vlastnosti, přímo ovlivňující funkčnost povrchu po styku s živým organismem.

Na povrch substrátu byl elektrochemickou metodou syntetizován hydroxyapatit ve formě shluků a aglomerátů drobných částic o submikro až nano rozměrech, což bylo potvrzeno elektronovou mikroskopií. Charakteristická velikost a rozložení částic plně odpovídá publikovaným studiím [166,172].

Povrch některých vzorků byl předupraven anodizací v roztoku o snížené vodivosti s obsahem fluoridových aniontů. Během tohoto procesu docházelo k lokalizovanému koroznímu napadení a vzniku povrchu s vysokou drsností a velkým měrným povrchem, což bylo opět potvrzeno elektronovou mikroskopií a kontaktním měřením drsnosti povrchu, které prokázalo zvýšení drsnosti povrchu až dvojnásobně oproti dodanému stavu. Z mikroskopického pozorování vyplývá, že povrchová drsnost však mohla být ještě větší v důsledku přítomnosti velmi malých korozních jamek a důlků, které byly pod rozlišovací schopností přímého měření.

Výsledky korozních měření ukazují, že anodizace povrchu posouvá hodnoty korozního potenciálu k nižším hodnotám, avšak na polarizační křivce anodizovaného vzorku s vrstvou částic HA lze vidět oscilace hodnot korozního proudu v oblasti hodnot korozních potenciálů ostatních vzorků, což svědčí o nedosažení stability mezi probíhající anodickou a katodickou reakcí a dosažení „pseudorovnováhy“ při nižších hodnotách potenciálu. Korozní potenciál vzorku s povrchem v dodaném stavu s vyloučenými částicemi však vykazuje kladnější hodnoty

korozního potenciálu, než referenční vzorek, dá se tedy usuzovat, že tato úprava posouvá hodnoty korozního potenciálu ke kladnějším hodnotám. Tepelně upravený vzorek s anodizovaným povrchem taktéž vykazoval kladnější hodnoty korozního potenciálu v porovnání s referenčním vzorkem, což byl pravděpodobně důsledek vzniku vysokoteplotních stabilních oxidů chromu na povrchu vzorku [173]. Korozní rychlost se u upravených vzorků zvýšila o více než jeden řád, avšak kromě vzorku 1 se pořád pohybovala těsně nad doporučenou hodnotou [129,174]. Všechny uvedené typy úpravy povrchu však vedly ke zvýšení polarizačního odporu, u anodizovaných vzorků se jednalo o několikanásobné zvýšení oproti referenčnímu vzorku, v průběhu anodizace tak nejspíše došlo ke vzniku velmi tenké a kompaktní oxidické vrstvy, která účinně bránila průchodu elektrického náboje [55,175]. Proces depozice částic také pozitivně ovlivnil hodnoty průrazu pasivní vrstvy, které jsou v porovnání s referenčním vzorkem také posunuty k vyšším hodnotám potenciálů a vyjadřují tak vyšší odolnost povrchové vrstvy vůči vzniku lokálního korozního napadení.

V měření kontaktního úhlu při zkouškách smáčení lze jednoznačně potvrdit, že přítomnost částic na povrchu upravených vzorků snižuje úhel smáčení a to velmi výrazně, nejnižší úhel pak vykazoval tepelně zpracovaný vzorek s anodizovaným povrchem pokrytý částicemi HA. Dle předešlých studií a naměřených hodnot kontaktního úhlu, by na povrchu vzorku bez úpravy preferovaně adherovaly fibroblasty (buňky vazivové tkáně), naopak pro vzorky s částicemi HA na povrchu by docházelo přednostně k růstu osteoblastů (buněk kostní tkáně), což je žádoucí především pro permanentní aplikace [142].

Výsledky odtrhových zkoušek potvrdili hypotézu o zvýšení adhezního spojení vrstvy a substrátu v důsledku tepelného zpracování, kdy pravděpodobně došlo k difuznímu propojení částic a povrchových oxidů [176]. Při porovnání hodnot odtrhového napětí mezi vzorkem s povrchem v dodaném stavu a vzorkem anodizovaným a žíhaným, došlo k nárůstu o 300 % z 2,6 na 8,4 MPa, což v důsledku vede ke snížení rizika masivního odloupení vrstvy při mechanickém otěru.

Hodnoty parametrů zjištěné pomocí EIS a vypočtené na základě metody jsou v přímé korelaci s hodnotami parametrů naměřenými při korozních testech (porovnání polarizačního odporu a hodnoty R_2 u EIS metody), kdy polarizační odpor vyjadřuje celkový měrný odpor s soustavě, R_2 pak odpovídá měrnému odporu vrstvy. Vysoká kapacitance naměřená pro vzorek 1 je nejspíše důsledek přítomnosti velmi tenké dielektrické přirozeně vzniklé pasivní vrstvy na povrchu, která je značně tenčí než v případě anodizací vzniklé vrstvy, takže dochází k vyšší kumulaci náboje na dvojvrstvě a tím i zvýšení elektrické kapacity rozhraní [177].

11 HODNOCENÍ VLIVU DEFORMACE NA KOROZNÍ VLASTNOSTI DRÁTKŮ Z NITINOLU

Drátky z nitinolu (téměř ekvatomárním slitin niklu a titanu) jsou hojně využívány k výrobě stentů a jiných výztuh dutých tělních tkání. Při splétání stentů jsou drátky elasticky deformovány, avšak jejich tvar je nutné stabilizovat za pomoci překrystalizačního žíhání, kdy stent navlečený na podpůrném držáku získá svůj finální tvar. V důsledku vysoké afinity titanu ke kyslíku dochází k reakci povrchu drátku s žíhací atmosférou za vzniku vysokoteplotních oxidů na volném povrchu aplikace, které působí synergicky a podporují bariérový efekt podkladního materiálu. Při zavádění, stejně jako při extrémních situacích během životnosti jsou stenty namáhány jak elastickou, tak případnou plastickou deformací, která může narušit povrchovou vrstvu oxidů a obnažení nechráněného povrchu substrátu, který tak přijde do styku s korozním prostředím organismu. Hlavní motivací této kapitoly je analyzovat vliv elastické resp. plastické deformace drátku z nitinolu na jeho konečné korozní vlastnosti a množství iontů toxického niklu, které se při korozním napadení uvolní do organismu [52,92,178].

K hodnocení byl na doporučení firmy Fibra, která má pro výrobu stentů licenci, vybrán drátek o průměru 0,22 mm dodávaný firmou Fort Wayne z materiálu s výrobním označením „Nitinol #8“, jehož chemické složení odpovídá normě ASTM F 2063 [179] a je uvedeno v tabulce 11.1, tabulka 11.2 obsahuje hodnoty mechanických vlastností studovaných drátků dle materiálového listu.

Tabulka 11.1 Chemické složení studovaného materiálu dle ASTM F 2063

Chemické složení (hm. %)									
Ni	C	Co	Cu	Cr	H	Fe	Nb	O	Ti
54.5-57.0	<0.07	<0.05	<0.01	<0.01	<0.005	<0.05	<0.025	<0.05	dopoč.

Tabulka 11.2 Mechanické vlastnosti testovaného materiálu dle materiálového listu

Materiál	Teplota austenite start (°C)	Tažení za studena		Tepelně zpracovaný	
		Mez pevnosti (Mpa)	Tažnost (%)	Mez pevnosti (Mpa)	Tažnost (%)
Nitinol #8	(+10 to +35°C)	> 1500	> 3	>1100	>10

Cílem experimentu bylo simulovat podmínky zpracování stentu a porovnat výsledné korozní vlastnosti pro různé úrovně deformace, které mohou v průběhu doby přítomnosti stentu v organismu nastat. Pro testování byl vybrán i extrémní případ, kdy byly testovány korozní vlastnosti i mechanicky přetrženého drátku, což mělo simulovat podmínky mechanického přetížení a selhání stentu. Pokud byl stent správně designován, tato situace by v průběhu běžného použití nastat neměla, a tak mají výsledky pro tento stav spíše informativní charakter.

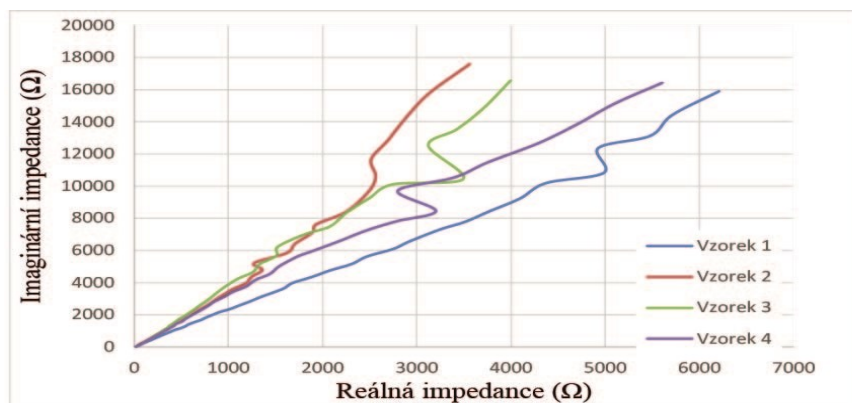
Pro testování byl vybrán drátek ve výchozím stavu po tažení za studena označený jako referenční, dále drátek žíhaný při 575 °C / 5minut při tlaku 2 Pa, což má simulovat tepelné zpracování při výrobě stentu. Povrch po takovém zpracování vykazoval změnu barvy důsledku tvorby vrstvy oxidického charakteru na povrchu. Další vzorky byly taktéž tepelně zpracovány, avšak byla na ně aplikována deformace 10 % a 18%, což ve druhém případě vedlo k mechanickému přetržení. Značení vzorků a jejich zpracování je zaznamenáno v tabulce 11.3.

Tabulka 11.3 Značení a zpracování testovaných vzorků

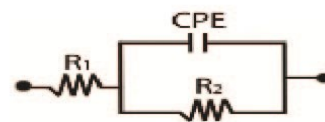
Vzorek	Odmaštění	TZ (575 °C / 5min)	Deformace
1 (ref.)	Ano	Ne	Ne
2	Ano	Ano	Ne
3	Ano	Ano	Ano (10%)
4	Ano	Ano	Ano (18%)

Pro další testování byla na vzorcích za pomoci hydrofobní lepicí pásky a laku vymezena plocha 0,7 cm², která pak byla podrobena dalším testům. Pro hodnocení korozních a dalších parametrů byl vybrán základní fyziologický roztok s obsahem 0,9 hm. % NaCl ve vodě.

Nejdříve byl povrch testován nedestruktivní EIS metodou. Na základě literární rešerše i naměřených průběhů křivek byl opět vybrán stejný ekvivalentní okruh, jako v předešlé kapitole a je zobrazen na obrázku 11.1, stejně jako závislost hodnot imaginární složky impedance na reálné složce. Hodnoty parametrů ekvivalentního okruhu jsou zobrazeny v tabulce 11.4, kde R_1 vyjadřuje elektrický odpor všech spojů a odpor roztoku, R_2 pak vyjadřuje měrný odpor povrchové vrstvy zkoušeného vzorku a parametry „P“ a „n“ vyjadřují vlastnosti CPE prvku a jsou dále využity k výpočtu měrné kapacitance povrch testovaného vzorku dle rovnice (18) [170,171]. Graficky znázorněné hodnoty parametru R_2 a C, tedy měrného odporu a kapacitance vrstvy jsou ilustrovány na obrázku 11.2.



(A)

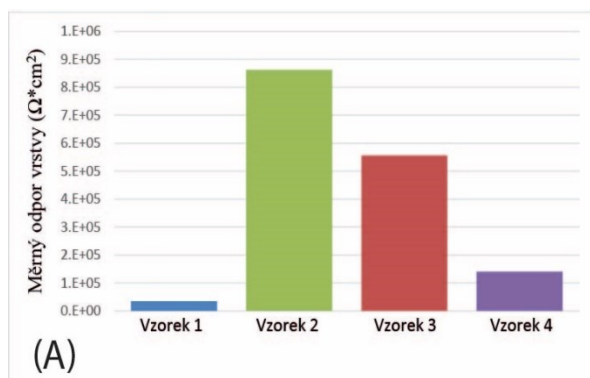


(B)

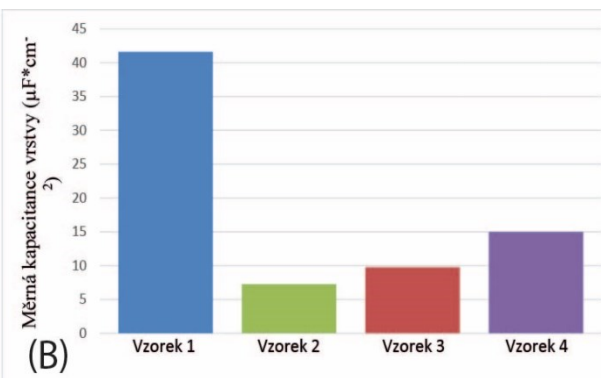
Obrázek 11.1 (A) závislost imaginární složky impedance na reálné, (B) ekvivalentní obvod použitý pro "fitting" hodnot

Tabulka 11.4 Hodnoty parametrů jednotlivých prvků z ekvivalentního obvodu

Vzorek	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	$P \cdot 10^{-6}$	n	C ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) $\cdot 10^{-6}$
1 (ref.)	17.87	34245	40.10	0.90	41.60
2	18.51	862065	5.87	0.89	7.24
3	18.15	556139	7.38	0.84	9.74
4	15.65	140421	12.40	0.75	14.95



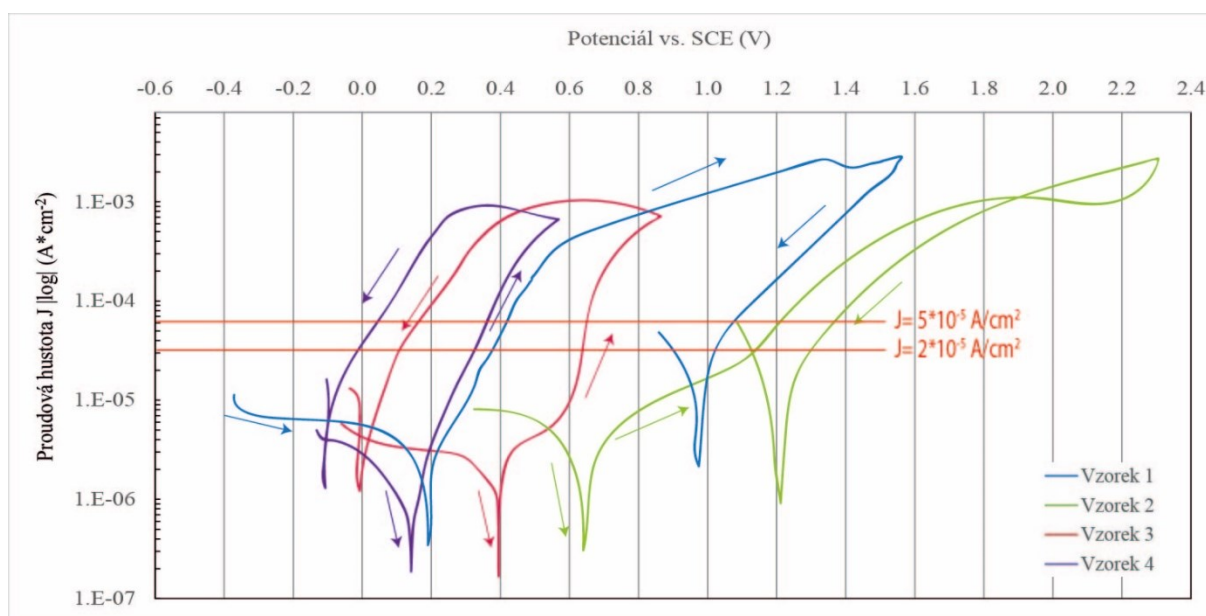
(A)



(B)

Obrázek 11.2 Grafické znázornění (A) měrného odporu a (B) měrné kapacity povrchu

Test potenciodynamické polarizace byl proveden při teplotě $37 \pm 1^\circ\text{C}$ a dle metodiky ASTM F 2129 i s větví zpětné polarizace pro určení potenciálu repasivace. Křivky polarizace pro všechny vzorky jsou zachyceny na obrázku 11.3. Hodnoty základních korozních parametrů vyhodnocené z polarizačních křivek za použití Taffelovy a Sternovy metody jsou zaznamenány v tabulce 11.5. Hodnoty potenciálu průrazu a repasivace vyhodnocené konvenční i průsečíkovou metou jsou uvedeny v tabulce 11.6. Graficky znázorněné hodnoty korozních potenciálů a polarizačního odporu jsou ilustrovány na obrázku 11.4.



Obrázek 11.3 Polarizační křivky pro NiTi drátky

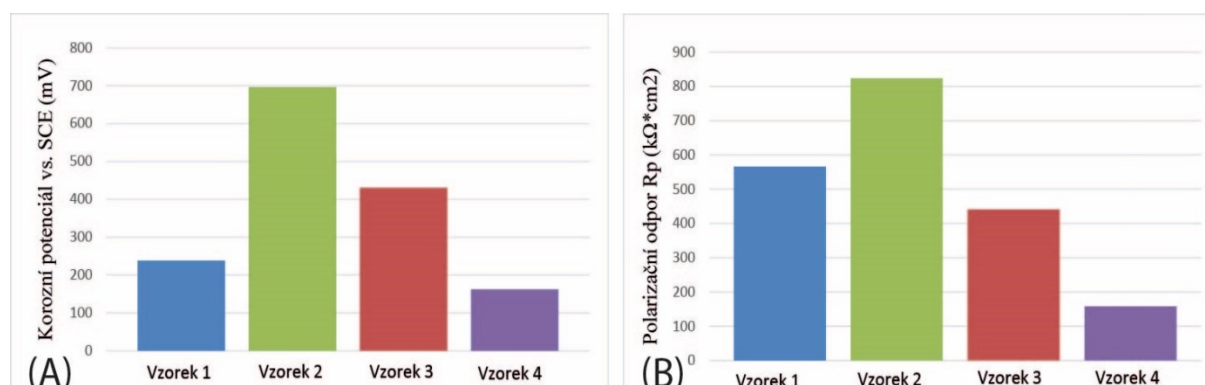
Tabulka 11.5 Hodnoty základních korozních parametrů vypočtené Taffelovou a Sternovou metodou

Vzorek	Korozní potenciál vs. SCE (mV)		Korozní rychlost ($\mu\text{m}/\text{rok}$)		Polarizační odpor R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
	Taffelova metoda	Sternova metoda	Taffelova metoda	Taffelova metoda	Taffelova metoda	Sternova metoda
1 (ref.)	238	235	0.34	566	395	
2	696	692	0.06	824	832	
3	430	428	0.58	441	429	
4	162	161	1.12	158	153	

Tabulka 11.6 Hodnoty charakteristických potenciálů průrazu a repasivace

Vzorek	Hodnoty charakteristických potenciálů vs. SCE (mV)			
	E _{dep}	E _{dep-konv}	E _{rep}	E _{rep-konv}
1	N	418	N	1020
2	N	1167	1900	1302
3	600	633	N	107
4	N	379	N	-9

Pozn. N-nelze touto metodou stanovit



Obrázek 11.3 Grafické znázornění (A) korozního potenciálu dle Taffela a (B) měrného polarizačního odporu dle Taffela

Hmotnost niklových iontů uvolněných v průběhu korozního poškození je pro jednotlivé vzorky uvedena v tabulce 11.7 resp. ilustrována na obrázku 11.4 a byla vypočtena pomocí rovnice (19) [180], kde byla předpokládána délka drátu, ze které byl stent upleten, 1 metr a dosazený průměr odpovídal zkoušenému průměru drátu (0,22 mm). Hmotnostní zlomek niklu v materiálu uvažovaném v tomto výpočtu odpovídal nejvyšší možné hranici připuštěné normou, tj. 57 hm. %.

$$m_{Ni^{2+}} = \pi \cdot d \cdot l \cdot \rho \cdot CR_{NiTi} \cdot W_{Ni/NiTi} \quad (19)$$

Kde je: $m_{Ni^{2+}}$... hmotnost uvolněných Ni^{2+} iontů za rok

d ... průměr drátu (mm)

l ... délka drátu (mm)

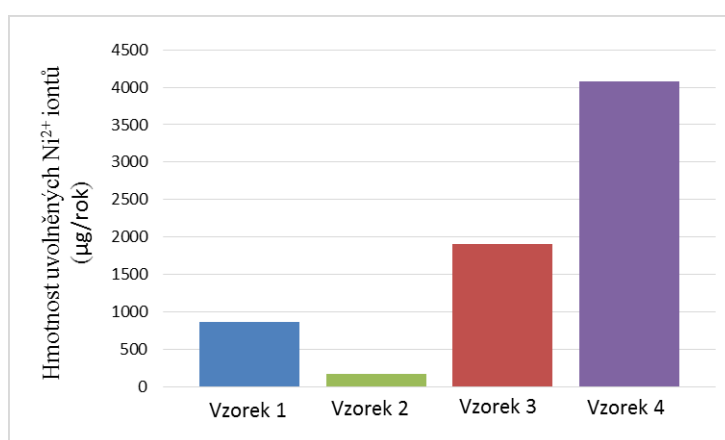
ρ ... hustota nitinolu ($mg \cdot mm^{-3}$)

CR_{NiTi} ... korozní rychlost materiálu (cm/rok)

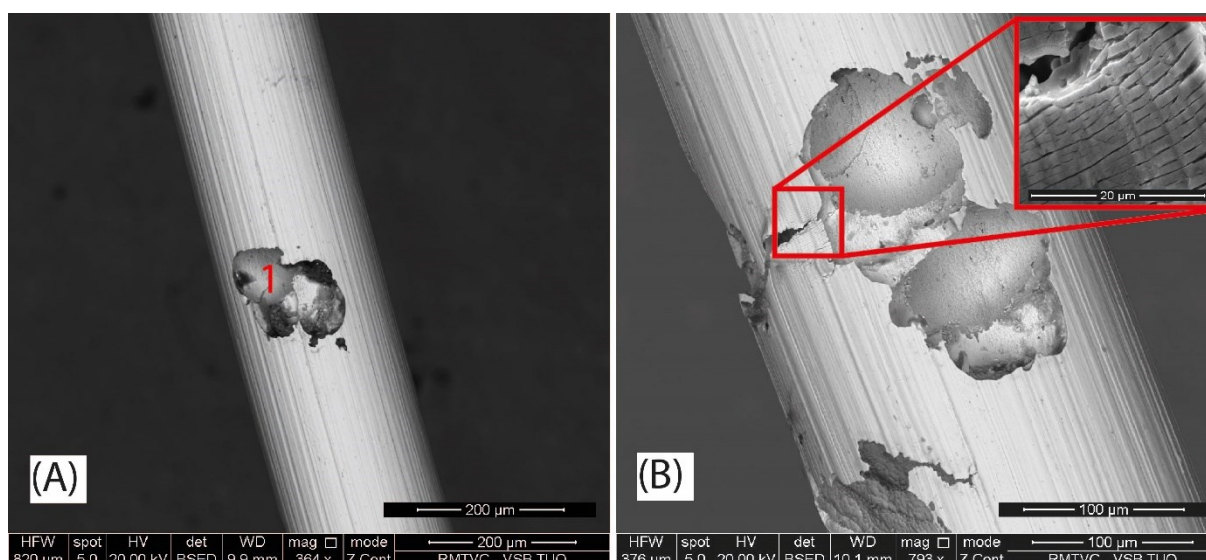
$W_{Ni/NiTi}$... hmotnostní zlomek niklu v nitinolu (bezrozměrné)

Tabulka 11.7 Hmotnost Ni^{2+} iontů uvolněných při korozním napadení

Vzorek	Hmotnost uvolněných iontů Ni^{2+} ($\mu\text{g}/\text{rok}$)
1 (ref.)	863.88
2	174.51
3	1900.15
4	4081.03

**Obrázek 11.4** Hmotnost Ni^{2+} iontů uvolněných při korozním napadení (z tabulky 11.7)

Povrch vzorků byl sledován jak před testováním, tak po jeho ukončení. Vzorky byly před pozorováním očištěny a odmaštěny v acetonu pod ultrazvukem. Všechny vzorky vykazovaly na svém povrchu přítomnost podélných rýh, což dle jejich charakteru vypovídá o jejich vzniku v průběhu tažení za studena. Na povrchu vzorků po tepelném zpracování a tahové deformaci byla sledována poškozená struktura oxidického charakteru, což dokazuje její poškození při samotné deformaci, kdy docházelo ke vzniku mikrotrhlin kolmých na směr zatěžování. Žádné z pozorování však nenasvědčuje jejich přímému šíření do objemu drátku. Po korozní zkoušce vykazoval povrch drátků přítomnost korozních důlků, které obsahovaly rezidua korozních produktů bohatých mimo jiné chlorem, který má svůj původ v korozním roztoku. Povrch sledovaných vzorků po korozi ilustruje obrázek 11.5, složení korozních produktů z místa označeného v tomto obrázku pak dokumentuje tabulka 11.8.



Obrázek 11.5 Povrch NiTi drátků po korozi, (A) široký a relativně členitý korozní důlek na povrchu vzorku 2 s místem EDX analýzy, (B) korozní důlky v oxidické vrstvě na povrchu vzorku 4 a detail mikrotrhlin

Tabulka 11.8 Výsledky EDX analýzy oblasti vyznačené na obrázku 11.5 (B)

Oblast	Chemické složení (at. %)						
	O	Na	Al	Cl	Ti	V	Ni
1	35.25	6.96	16.83	2.07	19.71	1.28	19.91

Diskuse

Tato kapitola byla zaměřena především na hodnocení a porovnání korozních vlastností drátků z nitinolu, ze kterých jsou vyráběny stenty pro výztuhu krevních cév a případně i jícnové nebo močové trubice. Pro zkoušení byly vybrány čtyři vzorky, ztohojeden referenční a další tři po tepelném zpracování a s různou mírou tahové deformace (0%, 10%, 18%), jako korozní medium byl vybrán fyziologický roztok.

Bylo zjištěno, že tepelné zpracování drátku příznivě ovlivňuje jeho korozní vlastnosti, kdy oproti referenčnímu vzorku bez zpracování dochází k výraznému posunu korozního potenciálu ke kladným hodnotám, což značí přítomnost elektrochemicky stabilní vrstvy na povrchu, která je nejspíše tvořena směsí oxidů titanu a niklu. Dále bylo zjištěno, tepelné zpracování s uvedenými parametry vede ke zvýšení polarizačního odporu a výraznému poklesu korozní rychlosti, což opět značí přítomnost kompaktní vrstvy dielektrického charakteru, která v kombinaci s přirozenou pasivní vrstvou působí synergickým bariérovým efektem vůči

pronikání iontů z materiálu do okolního prostředí [181]. Z průběhu polarizačních křivek lze dále usuzovat, že deformace a s ní spojené poškození oxidické vrstvy na povrchu vede k obnažení podkladového materiálu s nižším korozním potenciálem a tím i snížení hodnoty celkového korozního potenciálu. Obnažená místa s nízkým korozním potenciálem dále působí jako anoda malého rozměru, a značně ušlechtilější oxidická vrstva okolo tvoří katodu, což vede ke vzniku galvanického mikročlánků a přednostnímu vzniku pittingu v místech poškození vrstvy [87]. Tento jev se dále projevil výrazným snížením potenciálu průrazu a následné repasivace, kdy vzorek 4 podrobený 18% deformaci vykazoval hodnoty potenciálu průrazu až o cca. 800 mV zápornější, než vzorek 2 bez deformace. Hmotnost iontů niklu uvolněných z drátu při korozním ději byla vypočtena pomocí korozní rychlosti. Bylo zjištěno, že nejnižší množství do svého okolí uvolní drát s tepelným zpracováním, naopak deformované vzorky do svého okolí uvolní značné množství těchto iontů a mohou tak způsobit nežádoucí reakce organismu [44].

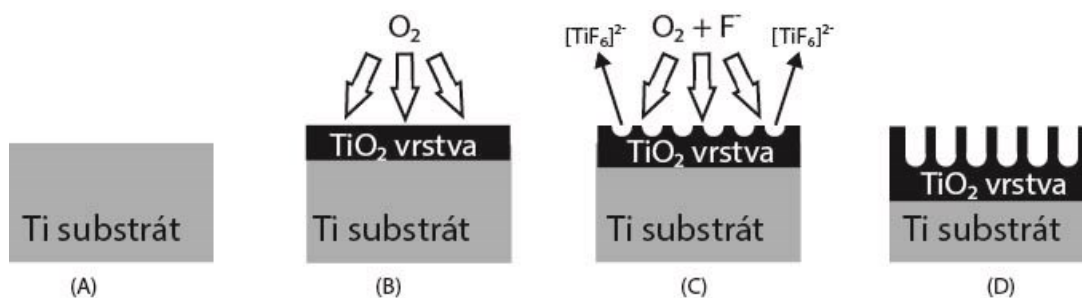
Při analýze měrného odporu vrstvy stanoveného EIS metodou bylo zjištěno, že tyto hodnoty korelují s hodnotami polarizačního odporu, kdy nejvyšší hodnotu vykazuje vzorek po tepelném zpracování, nejnižší hodnotu pak vzorek tepelně zpracovaný a podrobený 18% deformaci. Hodnoty měrného odporu vrstvy pro referenční vzorek však nejsou v souladu s hodnotami polarizačního odporu, je tomu tak nejspíše v důsledku charakteristického chování pasivní vrstvy na povrchu vzorku, která se liší od struktury i vlastností vysokoteplotních oxidů na povrchu dalších vzorků [182]. Při hodnocení měrné kapacity povrchové vrstvy bylo prokázáno, že nejvyšších hodnot dosahuje referenční vzorek pokrytý tenkou pasivní vrstvou a nejnižších hodnot naopak vzorek 2 po tepelném zpracování bez deformace pokrytý kompaktní a relativně tlustou oxidickou vrstvou. S rostoucí deformací kapacity povrchu rostla, tento jev souvisí pravděpodobně se samovolnou pasivací obnaženého povrchu pod mikrotrhlinami, kdy vykazuje samovolně vytvořená pasivní vrstva vyšší hodnoty kapacity než vrstva vysokoteplotních oxidů o větší tloušťce [183,184].

12 HODNOCENÍ ANODIZOVANÝCH POVRCHŮ TITANU

Motivací této kapitoly je představit elektrochemickou metodu anodizace titanu a jeho slitin za účelem modifikace jejich povrchu a zlepšení především biologických a technologických vlastností při zachování dobré míry korozní odolnosti. V této kapitole je popsán jak samotný proces přípravy anodizované vrstvy, tak jeho vliv na korozní, technologické a jiné materiálové vlastnosti sledovaných vzorků. Dále jsou hodnoceny parametry samotné anodizace a jejich vliv na charakter nově vznikající vrstvy.

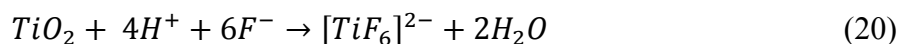
Pro všechna měření byl použit CP titan běžně dostupného gradu 4 dle normy [60] o medicínské čistotě tak, aby byla měření co nejvíce věrohodná a mohla být případně aplikovaná na reálné medicínské aplikace. Všechny vzorky byly před anodizací i před započítím samotného měření vždy důkladně očištěny a odmaštěny při působení ultrazvuku a následně opláchnuty demineralizovanou vodou. Pokud byly vzorky nějak dále upravovány, bude tento postup výslovně zmíněn v příslušné podkapitole.

Jak již bylo řečeno v předchozích kapitolách, anodizace je elektrochemický proces, při kterém dochází za působení zvýšeného potenciálu k rozpouštění substrátu za vzniku korozních produktů. Na rozdíl od anodizace korozivzdorných ocelí dochází na rozhraní substrát/vrstva k neustále syntéze oxidu, který je následně kombinací působení elektrického napětí a prostředí kontinuálně rozpouštěn za vzniku uspořádané struktury nejčastěji ve formě trubiček oxidu titaničitého o nano a submikro rozměrech. Podélná osa trubiček je zpravidla orientována kolmo k rovině původního povrchu. K zamezení nadměrného vývinu kyslíku a vniku puchýřů při působení vysokých napětí, je použit roztok na bázi kapalin s nízkou vodivostí, zpravidla etylenglykolu s obsahem fluoridových iontů jako aktivní látky. Princip anodizace je znázorněn na obrázku 12.1. Obrázek 12.1 (A) znázorňuje titanový substrát ihned po mechanickém broušení případně leštění, (B) pak zachycuje spontánní tvorbu TiO_2 na povrchu.



Obrázek 12.1 Princip anodizace titanového substrátu v roztoku obsahující fluoridové ionty (vytvořeno na základě [186])

Obrázek 12.1 (C) principiálně zobrazuje vnějším napětím akcelerovanou tvorbu komplexních sloučenin titanu a fluoru dobře rozpustných v polárních rozpouštědlech, tvorbu těchto komplexů popisuje rovnice (20) [185]. Přítomnost těchto komplexů v anodizačním roztoku způsobuje jeho charakteristické zabarvení do odstínů žluté. Část obrázku 12.1 (D) dokumentuje strukturu povrchové vrstvy TiO_2 po procesu anodizace.



Bylo dokumentováno, že takto vzniklá vrstva se soustavou trubiček TiO_2 , nebo nanopórů v TiO_2 vrstvě vykazuje amorfni strukturu s horší vazbou na podkladní substrát vlivem snížené epitaxie a rozdílem parametru mřížek (v případě amorfni struktury jen „pseudomřížky“ bez opakujícího se uspořádání molekul TiO_2). Dalším tepelným zpracováním je možné dosáhnout krystalizace oxidické vrstvy, kdy v závislosti na teplotě dochází primárně ke vzniku dvou alotropických modifikací, tj. anatasu s tetragonální mřížkou při nízké teplotě ($\sim 250\text{--}450^\circ\text{C}$) a rutilu s ortorombickou mřížkou při teplotě nad 450°C . Bylo však zjištěno, že se vznikem rutilu dochází ke zborcení charakteristické nanostruktury této vrstvy a tím i ke zhoršení jejích specifických biologických vlastností [186,187].

12.1 Vliv velikosti anodizačního potenciálu a tepelného zpracování na výsledné vlastnosti vrstvy

Pro tento test byl vybrán titan o komerční čistotě grade 4, ze kterého byly připraveny dvě sady vzorků ve formě tenkých folií o rozměrech $40 \cdot 25 \cdot 0,1$ mm, které byly následně odmaštěny a elektrolyticky leštěny na stroji Struers LectroPol-5 v elektrolytu A3 s obsahem kyseliny chloristé při napětí 40 V a „flow ratu“ 13 po dobu 10 sekund. Anodizace všech vzorků probíhala při napětích 20 – 100 V po dobu 60 s opět na přístroji Struers LectroPol-5 s „flow rate“ 10 za použití masky o ploše 5 cm^2 . Byl použit anodizační roztok o složení: 79% etylenglykol, 20% demineralizovaná voda a 1% NH_4F (vše v hm. %). Druhá sada vzorků byla po anodizaci tepelně zpracována ve vakuové peci při tlaku ~ 15 Pa a teplotě 350°C . Rychlost ohřevu $20^\circ\text{C} / \text{s}$ byla přizpůsobena nízké tloušťce vzorku, délka výdrže na teplotě byla 15 minut a dochlazení na pokojovou teplotu probíhalo také v peci za sníženého tlaku, aby byla minimalizována povrchová oxidace vzorků. Značení, parametry anodizace a tepelné zpracování vzorků je uvedeno v tabulce 12.1.

Tabulka 12.1 Značení a parametry zpracování vzorků

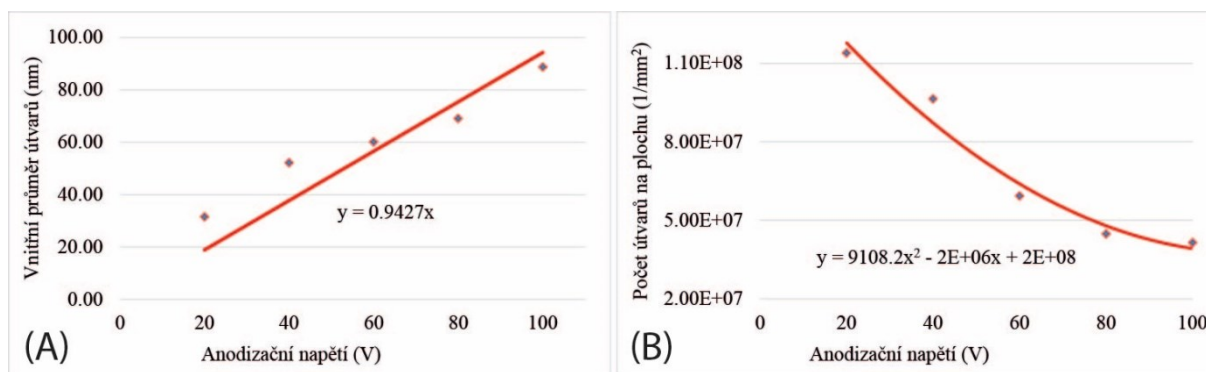
Značení vzorku	Parametry anodizace		Tepelné zpracování	
	Napětí (V)	Doba (s)	Teplota (°C)	Výdrž (min)
A1	20	60	-	-
A2	40	60	-	-
A3	60	60	-	-
A4	80	60	-	-
A5	100	60	-	-
A6 (refer.)	-	-	-	-
B1	20	60	350	15
B2	40	60	350	15
B3	60	60	350	15
B4	80	60	350	15
B5	100	60	350	15

12.1.1 Vliv anodizačního potenciálu na velikost a rozložení útvarů na povrchu

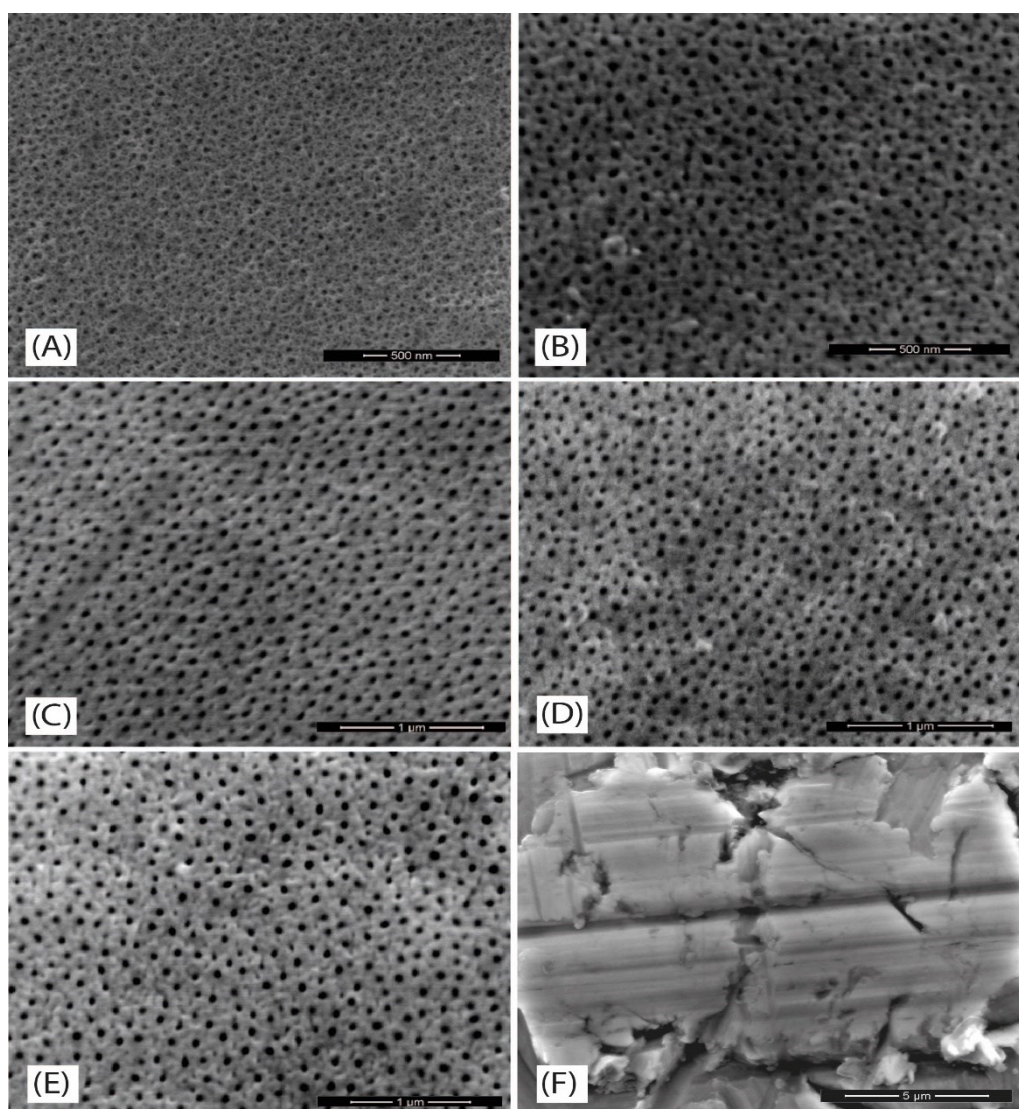
Anodizované vzorky sady A byly podrobeny obrazové analýze, kdy ze snímků povrchů pořízených elektronovou mikroskopií byl vyhodnocen průměr útvarů (nanotubic a nanopórů) a jejich počet na jednotku plochy povrchu za pomoci software ImageJ. Výsledky obrazové analýzy jsou uvedeny v tabulce 12.2 a dále jsou také graficky zpracovány na obrázku 12.2. Snímky povrchů pro provedení obrazové analýzy jsou ilustrovány na obrázku 12.3. Vzorky sady B nebyly podrobeny obrazové analýze, neboť byly anodizovány vždy za stejných podmínek jako vzorky sady A, jen na ně bylo později aplikováno tepelné zpracování.

Tabulka 12.2 Výsledky obrazové analýzy anodizovaných vzorků při různém napětí

Anodizační napětí (V)	Počet hodnocených útvarů	Střední hodnota vnitřního průměru útvarů (nm)	Směrodatná odchylka (nm)	Počet útvarů na jednotku plochy (1/mm ²)
20	388	31.58	6.54	$1.14 \cdot 10^8$
40	470	52.23	8.19	$9.64 \cdot 10^7$
60	581	60.19	10.69	$5.94 \cdot 10^7$
80	412	69.13	13.57	$4.48 \cdot 10^7$
100	540	88.76	14.83	$4.16 \cdot 10^7$



Obrázek 12.2 Grafické znázornění výsledků obrazové analýzy povrchu anodizovaných vzorků



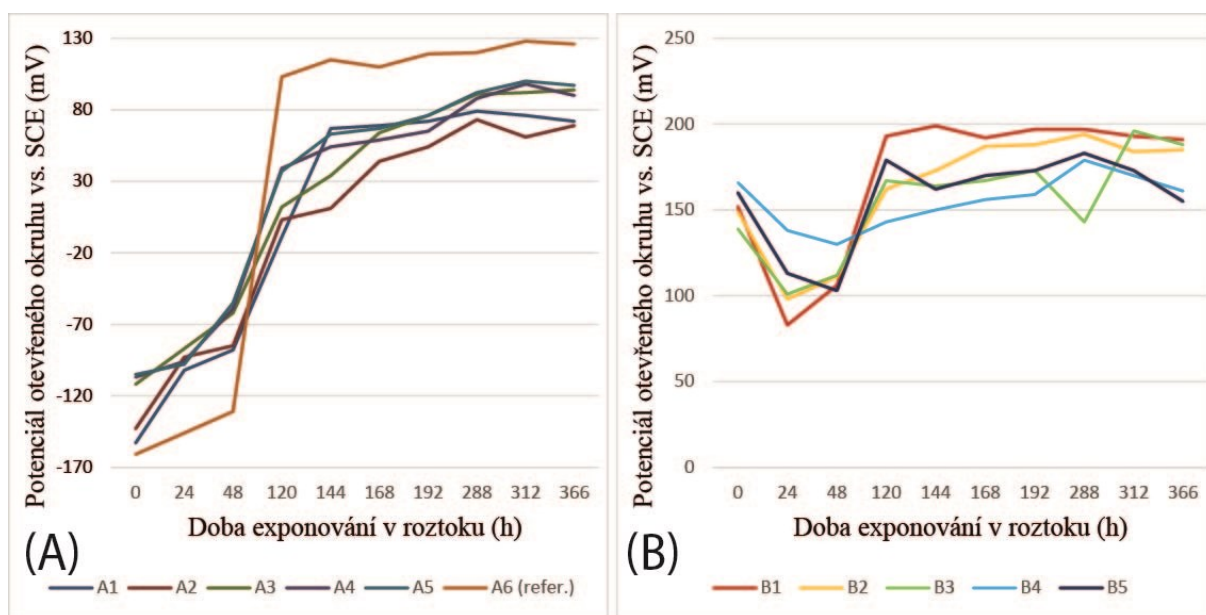
Obrázek 12.3 Charakter povrchu (F) před anodizací a po anodizaci při napětí (A) 20V, (B) 40V, (C) 60V, (D) 80V a (E) 100V

12.1.2 Vliv velikosti anodizačního potenciálu na korozní a elektrochemické vlastnosti povrchu

Vzorky byly po obrazové analýze dále podrobeny hodnocení jejich korozních a důležitých elektrochemických vlastností. Zkušební probíhalo ve fyziologickém roztoku v korozních celách o objemu 25 ml se spodním uchycením vzorku tak, aby bylo zamezeno kumulaci bublin plynů na povrchu vzorku a tím ovlivnění výsledků měření. Jednalo se o dlouhodobé měření vlastností, kdy byla po dobu 360 hodin v pravidelných intervalech prováděna měření potenciálu otevřeného okruhu resp. korozního potenciálu a EIS metodou s nízkou amplitudou potenciálu tak, aby nedošlo k ovlivnění povrchu vzorku. Po 360 hodinách byla u všech vzorků provedena zkouška potenciodynamické polarizace k hodnocení korozních vlastností. Všechny testy probíhaly principiálně dle normy pro polarizaci ASTM F 2129 [120] a ASTM G 106 pro EIS metodu [134]. Odchyldou od těchto norem byla především doba umístění vzorku v roztoku, kdy první měření proběhlo okamžitě po vložení vzorku do cely a každé další pak zpravidla periodicky po 24 hodinách (pracovní týden) resp. 72 hodinách (první pracovní den po víkendu). Výsledky sledování OCP jsou uvedeny v tabulce 12.3, grafické znázornění těchto hodnot je uvedeno na obrázku 12.4.

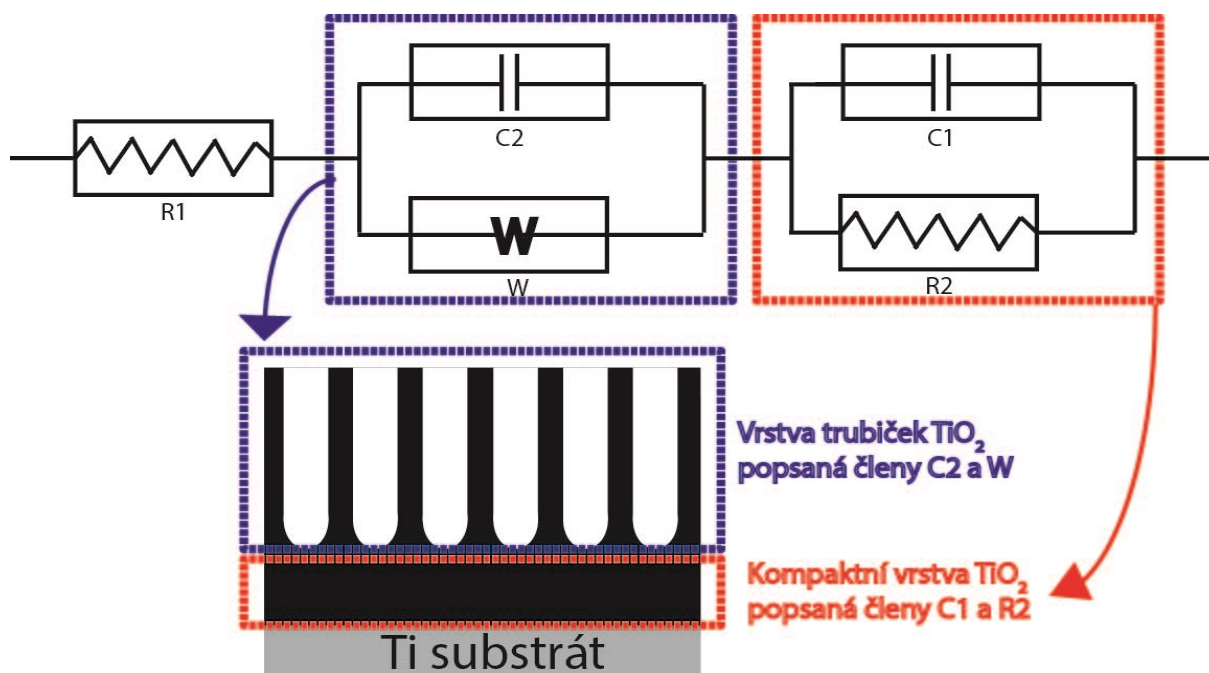
Tabulka 12.3 Hodnoty potenciálu otevřeného okruhu měřené v pravidelných intervalech

Značení vzorků	Potenciál otevřeného okruhu vs. SCE (mV) měřený v intervalech po umístění do korozní cely (h)									
	0 h	24 h	48 h	120 h	144 h	168 h	192 h	288 h	312 h	336 h
A1	-153	-102	-88	-9	27	49	62	79	76	72
A2	-143	-93	-85	3	11	44	54	73	61	69
A3	-112	-87	-62	12	34	54	76	91	92	94
A4	-107	-96	-59	39	54	59	65	88	98	90
A5	-105	-98	-55	37	63	67	76	92	100	97
A6 (refer.)	-161	-146	-131	103	115	110	119	120	128	126
B1	152	83	106	193	199	192	197	197	193	191
B2	149	98	111	162	173	187	188	194	184	185
B3	139	101	112	167	164	167	173	143	196	188
B4	166	138	130	143	150	156	159	179	170	161
B5	160	113	103	179	162	170	173	183	173	155



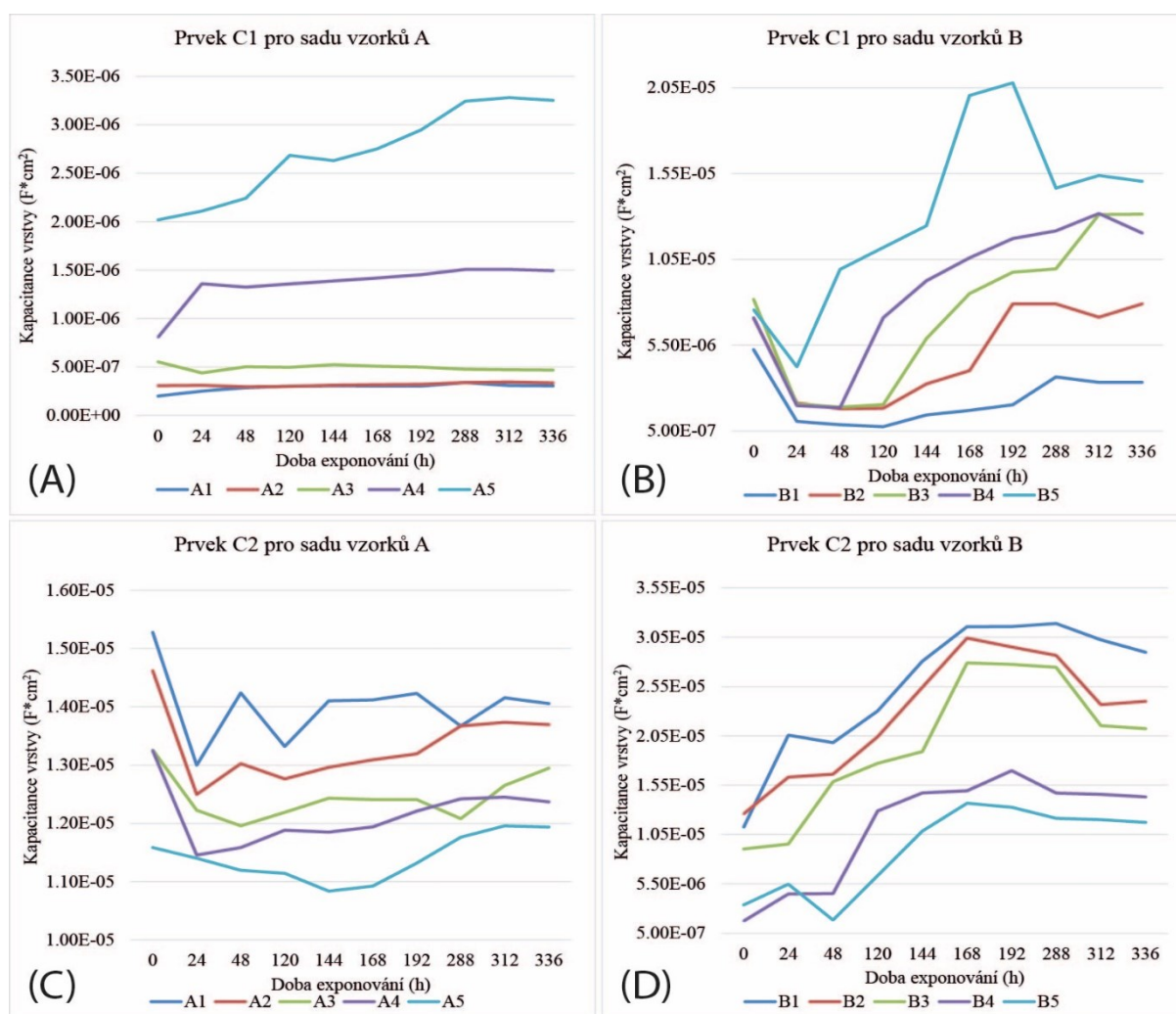
Obrázek 12.4 Grafické znázornění průběhu potenciálu otevřeného okruhu v čase pro (A) sadu vzorků A, (B) sadu vzorků B

Výsledky získané metodou EIS byly opět „nařazeny“ na odpovídající ekvivalentní okruhy. Pro vzorky A1-A5 a B1-B5 byl použit ekvivalentní okruh ilustrovaný na obrázku 12.5, pro vzorek A6 byl použit stejný ekv. okruh jako v minulé kapitole a je zobrazen na obrázku 11.B.

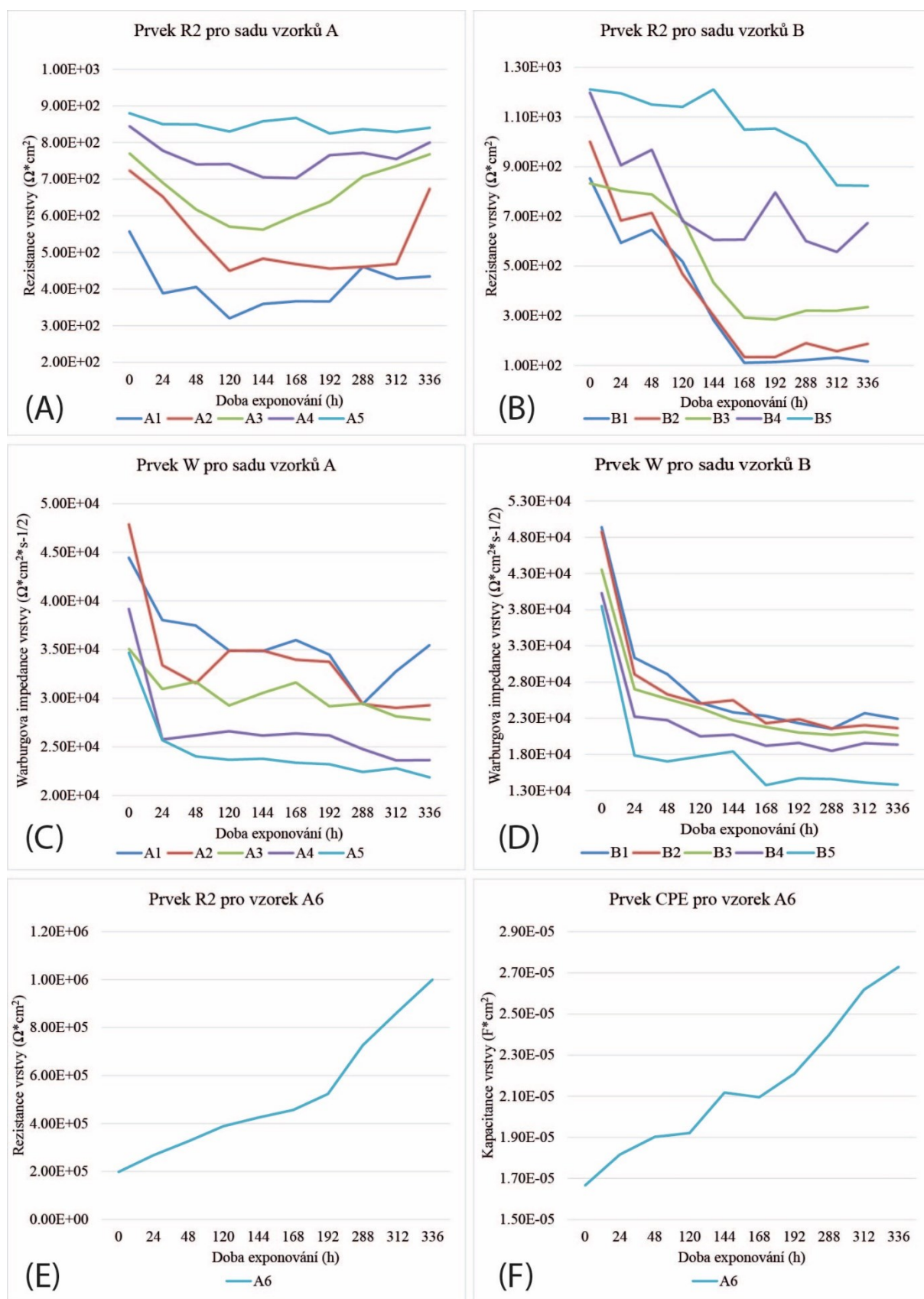


Obrázek 12.5 Ekvivalentní okruh pro anodizovanou vrstvu tvořenou kompaktní vrstvou a vrstvou trubiček TiO_2

Ekvivalentní okruh na obrázku 12.5 je rozdělen na 3 základní části, kdy člen R1 odpovídá všem elektrickým odporům souvisejícím s umístěním vzorku v roztoku a jeho připojením k elektrodě. Členy C1 a R1 odpovídají kapacitanci resp. rezistanci kompaktní vrstvy TiO_2 ve spodní části anodizované vrstvy. Člen R2 označuje rezistanci vrstvy póru nebo trubiček TiO_2 a W vyjadřuje Warburgovu impedanci, která souvisí s difuzí a migrací nosičů elektrického náboje skrz vnitřní průřez těchto útvarů [188]. Za základě všech vyhodnocených měření byly pro jednotlivé sady vzorků sestaveny grafy závislosti hodnot členů C1, C2, R2 a W na délce exponování vzorku v roztoku. Grafy v obrázku 12.6 zachycují časovou závislost hodnot kapacitancí C1 a C2. Grafy v obrázku 12.7 ilustrují časovou závislost rezistance členu R2, Warburgovy impedance, dále pak časovou závislost hodnot rezistance členu R2 a kapacitance členu CPE pro referenční vzorek A6.



Obrázek 12.6 Časová závislost hodnot (A) kapacitance C1 pro sadu vzorků A, (B) kapacitance C1 pro sadu vzorků B, (C) kapacitance C2 pro sadu vzorků A, (D) kapacitance C2 pro sadu vzorků B

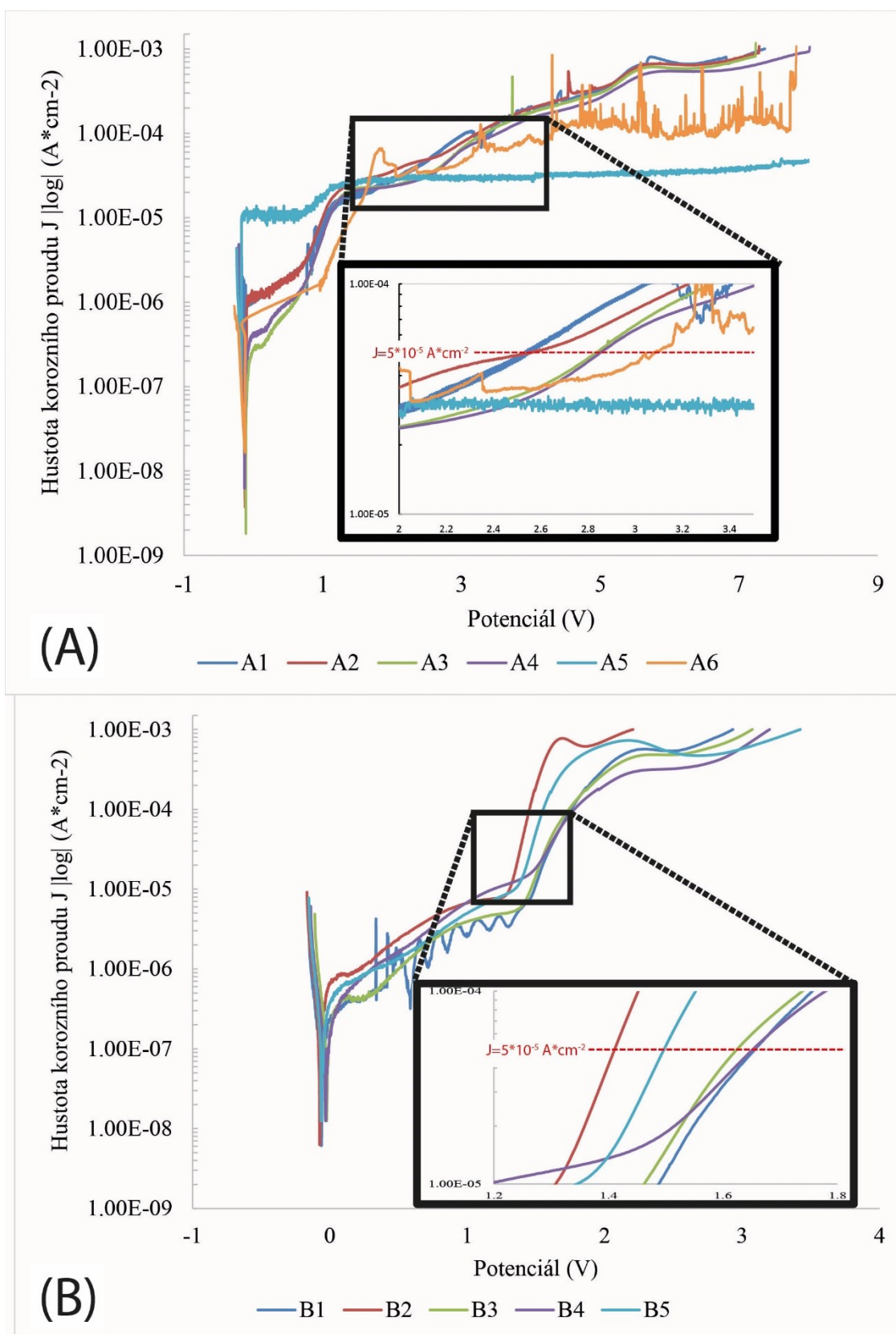


Obrázek 12.7 Časová závislost hodnot (A) rezistance R2 pro sadu vzorků A, (B) rezistance R2 pro sadu vzorků B, (C) Warburgovy impedance pro sadu vzorků A, (D) Warburgovy impedance pro sadu vzorků B, (E) rezistance R2 pro vzorek A6, (F) kapacitance CPE prvku pro vzorek A6

Po uplynutí 336 hodin od umístění vzorků do korozních cel s roztokem bylo provedeno destruktivní testování korozních vlastností vzorků. Zkouška byla zahájena až po uplynutí několika hodin od posledního měření vzorků EIS metodou, aby bylo sníženo riziko ovlivnění vlastností předchozím testem (především korozního potenciálu). Při potenciodynamické polarizaci nebylo z důvodů vyplývajících z charakteristik potenciostatu přistoupeno ke zpětné polarizaci a byla hodnocena jen rostoucí polarizační větev. Z jejího průběhu byly vyhodnoceny základní korozní parametry (korozní potenciál, polarizační odpor a přepočtena rychlost celkové koroze) a potenciály průrazu, které byly opět hodnoceny jak průsečíkovou metodou, tak konvenční metodou pro hodnotu hustoty korozního proudu $5 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Hodnoty korozních parametrů a potenciálů průrazu pro obě sady vzorků jsou uvedeny v tabulce 12.4. Polarizační křivky byly umístěny do grafů společně s výřezem zvětšené oblasti pro určení potenciálů průrazu. Obrázek 12.8 (A) zachycuje polarizační křivky sady vzorků A, obrázek 12.8 (B) ilustruje polarizační křivky pro sadu tepelně zpracovaných vzorků B.

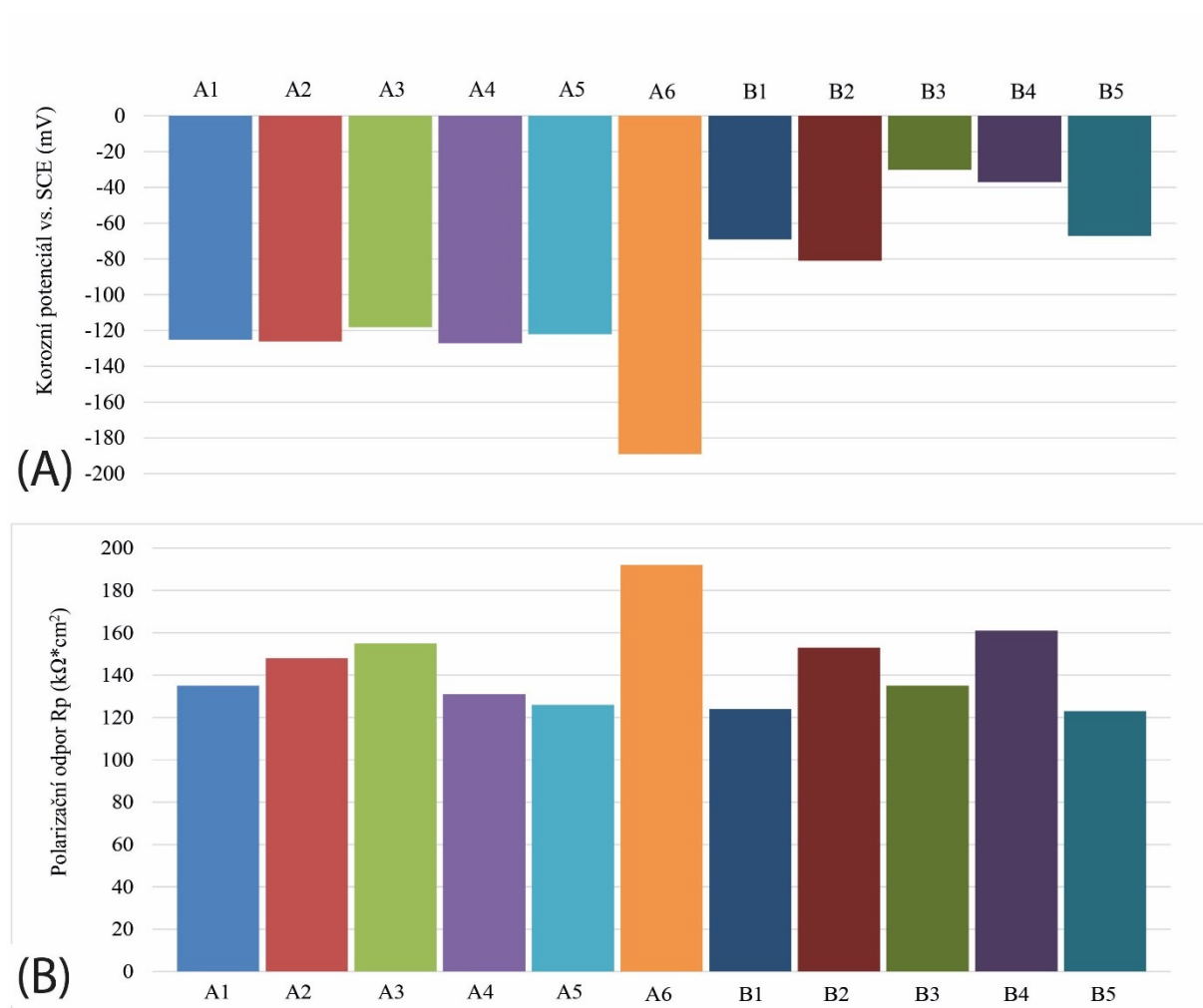
Tabulka 12.4 Hodnoty základních korozních parametrů obou sad vzorků vypočtené Taffelovou a Sternovou metodou

Vzorek	Korozní potenciál vs. SCE (mV)		Korozní rychlost (nm/rok)	Polarizační odpor R_p ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)		Potenciály průrazu (mV vs. SCE)	
	Taffelova metoda	Sternova metoda	Taffelova metoda	Taffelova metoda	Sternova metoda	E_{dep}	$E_{\text{dep-konv}}$
A1	-125	-122	105	135	142	-	2540
A2	-126	-131	89	148	159	-	2550
A3	-118	-119	75	155	164	-	2830
A4	-127	-127	83	131	127	-	2850
A5	-122	-119	87	126	128	-	>8000
A6 (ref.)	-189	-190	105	192	189	-	3080
B1	-69	-70	153	124	123	1410	1660
B2	-81	-81	143	153	155	1300	1430
B3	-30	-29	168	135	146	1410	1630
B4	-37	-37	142	161	160	1430	1650
B5	-67	-65	190	123	114	1380	1500



Obrázek 12.8 Polarizační křivky pro (A) sadu vzorků A bez TZ, (B) sadu vzorků B s tepelným zpracováním

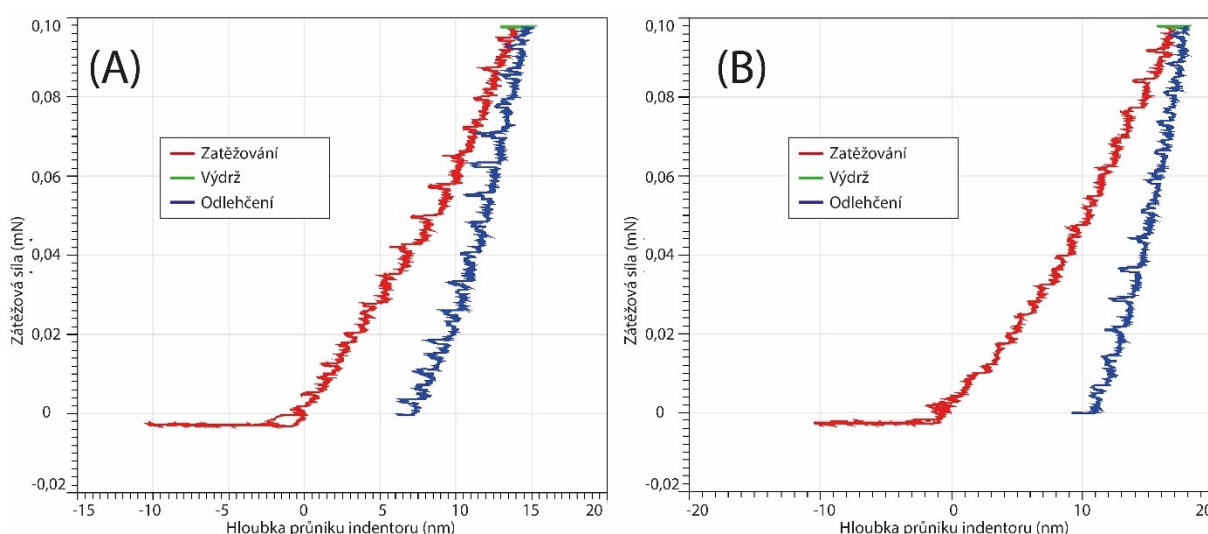
Grafické zpracování vybraných hodnot z tabulky 12.4 je znázorněno na obrázku 12.9, kde jsou prezentovány hodnoty korozní potenciálu resp. polarizačního odporu formou sloupcových grafů pro obě sady vzorků.



Obrázek 12.9 Grafické znázornění hodnot (A) korozního potenciálu a (B) polarizačního odporu z tabulky 12.4 pro obě sady vzorků

12.1.3 Vliv anodizačního potenciálu na mechanické vlastnosti vrstvy

K hodnocení základních mechanických vlastností byla použita metoda nanoindentace dle normy ASTM E 2546 [189], kdy byl Berkovichův indentor zatěžován silnou 100 μN a byla sledována hloubka průniku indentoru do vrstvy. Průběh zkoušky sestával ze tří základních fází tj. fáze zatěžování, kdy během 20 sekund došlo k postupnému nárůstu zatěžovací síly na maximální hodnotu, následovala 20 sekund dlouhá fáze výdrže na této síle a během dalších 15 sekund proběhlo odtěžování indentoru. Všechny fáze průběhu zkoušky jsou zaznamenány na obrázku 12.10, který ilustruje charakteristický průběh křivek pro vzorky A3 resp. B3.

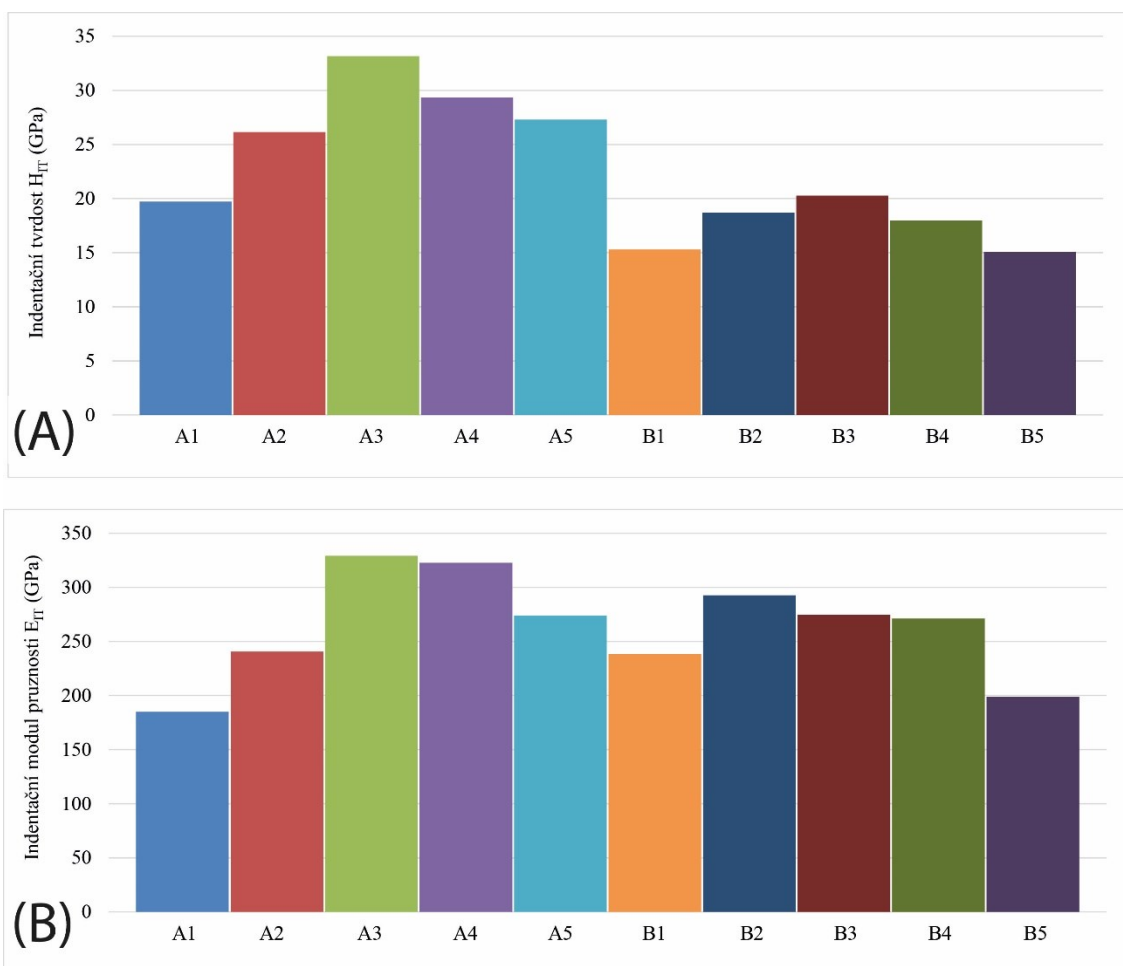


Obrázek 12.10 Ukázka průběhu křivek nanoindentace pro (A) vzorek A3, (B) vzorek B3 s vyznačenými úseky zatěžování (červěně), výdrže (zeleně) a odtěžení (modře)

Na základě tzv. Oliver-Pharrovovy analýzy odtěžovací části křivky závislosti působící síly na hloubce indentace byly zjištěny základní parametry a to hodnota tzv. indentační tvrdosti H_{IT} a indentačního modulu pružnosti E_{IT} , který principiálně odpovídá Youngovu modulu pružnosti [190,191]. K výpočtu byl použit software Niget 0.3., do kterého byla surová data (hodnoty působící síly a hloubky indentace) importována, software pak zatěžovou křivku proložil vhodnou modelovou křivkou, na základě které byly vypočteny výše uvedené parametry. Pro každý vzorek bylo provedeno vždy 5 měření, jejichž hodnoty byly zprůměrovány a tyto průměry jsou i se směrodatnými odchylkami uvedeny v tabulce 12.5. Grafické znázornění těchto hodnot je možno pozorovat na obrázku 12.11. V této části nebyl hodnocen vzorek A6, který nebyl opatřen žádnou vrstvou k hodnocení.

Tabulka 12.5 Hodnoty indentační tvrdosti H_{IT} a indentačního modulu pružnosti E_{IT}

Vzorek	H_{IT} (GPa)		E_{IT} (GPa)	
	Průměrná hodnota	Sm. odchylka	Průměrná hodnota	Sm. odchylka
A1	20	2	185	17
A2	26	3	241	12
A3	33	3	329	18
A4	29	3	323	14
A5	27	1	274	21
B1	15	1	238	19
B2	19	2	292	22
B3	20	2	275	15
B4	18	2	271	17
B5	15	2	199	20



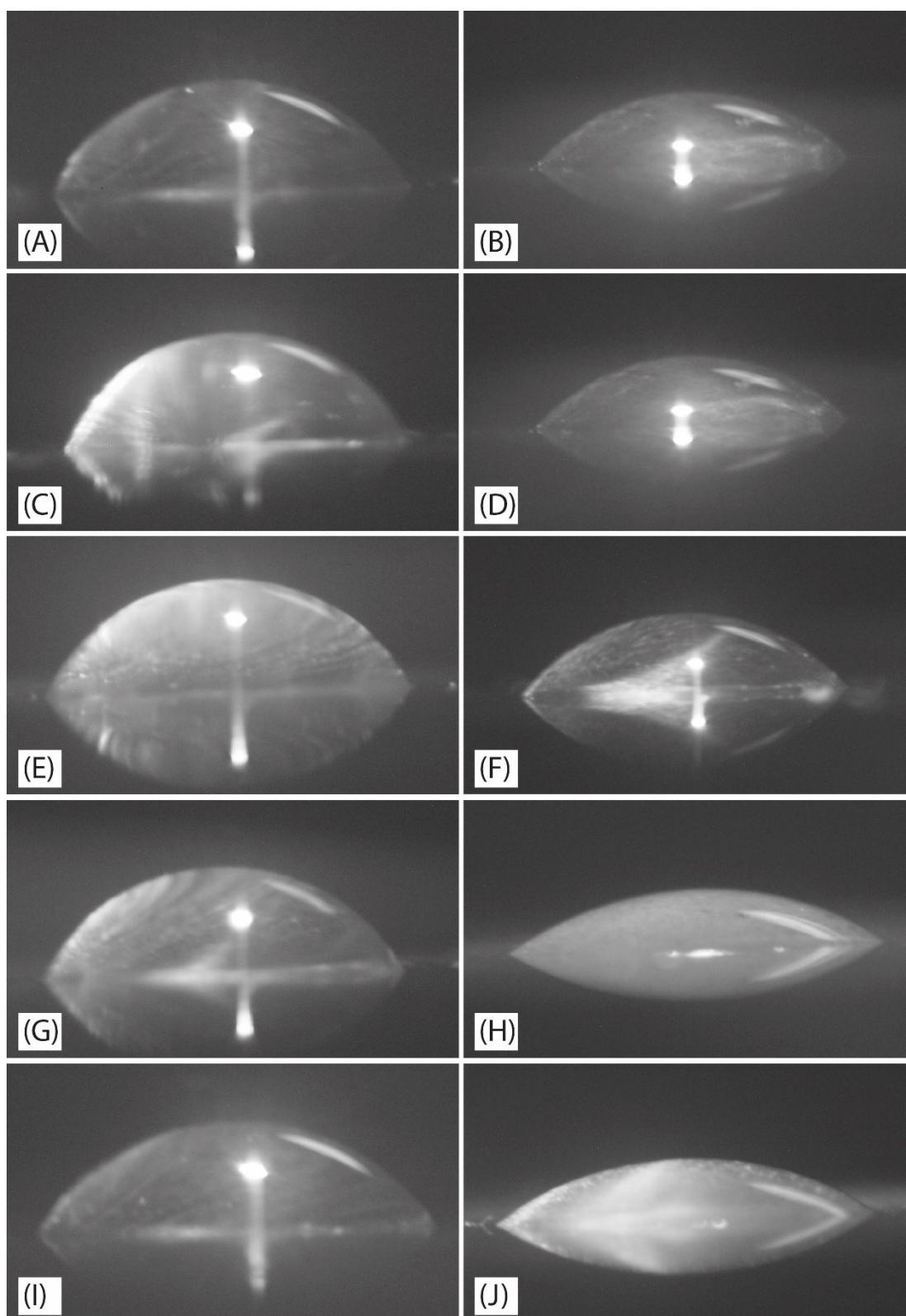
Obrázek 12.11 Grafické znázornění hodnot (A) indentační tvrdosti, (B) indentačního modulu pružnosti, pro všechny vzorky z tabulky 12.5

12.1.4 Vliv anodizačního potenciálu na smáčivost povrchu

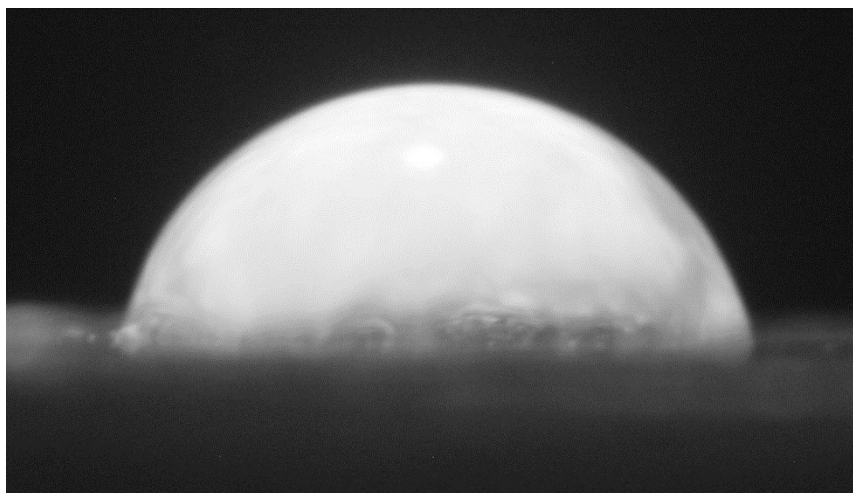
Pro všechna měření byly použity kapky demineralizované vody o objemu 3 μl , které byly na povrch nanášeny mikropipetou se zvýšenou opatrností tak, aby nedošlo ke kontaktu mezi anodickou vrstvou a plastovým hrotem pipety a tím ovlivnění výsledku měření. Profil kapek byl zaznamenán přístrojem Olympus E 600 s speciálně uzpůsobeným objektivem. K hodnocení smáčivosti studovaných povrchů byly použity stejné metody jako v kapitole 10, tj. metoda „Drop Snake“, kdy jsou na snímku kapky po jejím obvodu umístěny body, z jejichž průběhu následně software Image J vyhodnotí kontaktní úhel. Při metodě „LB-ADSA“ je pak povrchem kapky prokládána křivka, z jejíhož tvaru software opět vyhodnotí úhel smáčení. Do tohoto měření byl taktéž zahrnut referenční vzorek, neboť i titan bez povrchové úpravy pouze s mechanicky opracovaným povrchem v minulosti často byl a stále je používán k přímé implantaci, a proto kontaktní úhel vodní kapky na jeho povrchu slouží jako referenční hodnota. Při hodnocení bylo provedeno vždy nejméně 10 měření pro každý vzorek. Výsledné hodnoty byly následně zprůměrovány a jsou i se směrodatnou odchylkou uvedeny v tabulce 12.6. Tvar a charakter kapek upravených vzorků je pak ilustrován pro každý vzorek na obrázku 12.12, pro porovnání je přiložen i obrázek 12.13 s kapkou na vzorku A6. Hodnoty z tabulky 12.6 jsou pro lepší názornost dále graficky zpracovány na obrázku 12.14 ve formě spojnicového grafu.

Tabulka 12.6 Hodnoty úhlu smáčení povrchů upravených vzorků měřené metodami "Drop Snake" a "LB-ADSA"

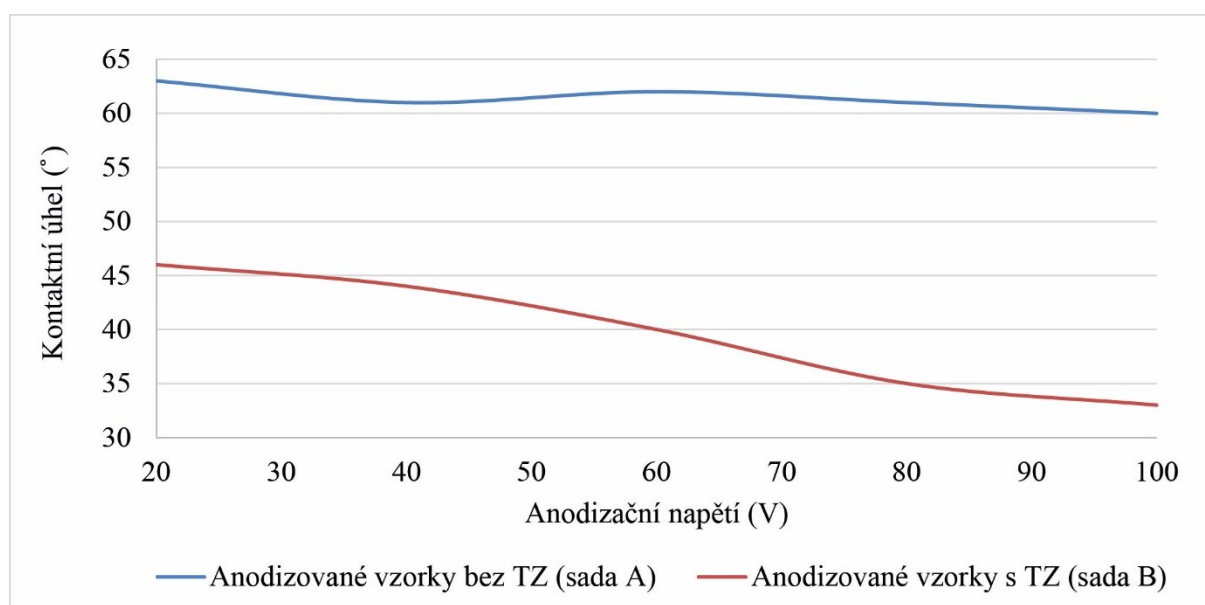
Vzorek	Metody měření kontaktní úhlu			
	Dropsnake		LB-ADSA	
	Střední hodnota (°)	Sm. odchylka (°)	Střední hodnota (°)	Sm. odchylka (°)
A1	63	3	65	3
A2	61	4	64	4
A3	62	2	62	3
A4	61	3	62	4
A5	60	4	61	3
A6 (ref.)	78	5	77	5
B1	46	5	48	4
B2	44	3	45	2
B3	40	4	41	4
B4	35	3	36	3
B5	33	4	33	3



Obrázek 12.12 Tvar a charakter kapek na vzorku (A) A1, (B) B1, (C) A2, (D) B2, (E) A3, (F) B3, (G) A4, (H) B4, (I) A5, (J) B5



Obrázek 12.13 Kapka na povrchu referenčního vzorku A6



Obrázek 12.14 Závislost kontaktního úhlu vodní kapky na napětí anodizace pro vzorky ze sady A (bez tepelného zpracování) a sady B (s tepelným zpracováním)

Diskuse

V rámci této kapitoly byl sledován vliv anodizačního napětí o hodnotě 20, 40, 60, 80 a 100 V na výsledný charakter a vlastnosti anodické vrstvy na vzorcích z titanu grade 4. Jako referenční vzorek byl pro vybrané měření dále použit titanový plech stejného gradu s povrchem v dodaném stavu a bez jakékoliv povrchové úpravy.

Díky kombinaci dynamického procesu pasivace (vzniku TiO_2) na volném povrchu substrátu a urychlenému lokalizovanému procesu rozpouštění pasivní vrstvy v důsledku působení vnějšího potenciálu vzniká na povrchu vzorků vrstva oxidu titaničitého se specifickou strukturou a charakterem. Ačkoliv v průběhu anodizace vzniká primárně vrstva s amorfni strukturou, tepelným zpracováním při vhodné teplotě je možné dosáhnout rekrystalizace a vzniku uspořádané struktury [186].

Z pozorování metodami elektronové mikroskopie byla potvrzena přítomnost submikroskopických pórů a trubiček orientovaných kolmo k rovině povrchu anodizovaných vzorků. V publikovaných výzkumných pracích [192,193,194] byl také dokumentován vznik anodizované vrstvy ve formě tenkostěnných trubiček velmi podobného charakteru jako v této disertační práci, avšak nebyla zkoumána závislost mezi anodizačním napětím a jejich velikostí. Výsledky v této kapitole potvrzují závislost mezi anodizačním napětím a rozměrem vzniklých útvarů na povrchu, kdy se vnitřní průměr trubiček dá popsat parametrickou rovnicí regresní závislosti z obrázku 12.2 (A). Byl také nalezen vztah mezi anodizačním napětím a počtem trubiček na jednotce plochy, kdy bylo potvrzeno, že se vzrůstajícím anodizačním napětím klesá počet trubiček v jednotce plochy, regresní analýzou byla nalezena rovnice popisující tuto závislost. Tuto rovnici je možné nalézt na obrázku 12.2 (B).

Vzorky s anodickou vrstvou byly podrobeny dlouhodobému elektrochemickému testování, kdy byly po dobu 336 hodin sledovány potenciály otevřeného okruhu a nedestruktivní metodou hodnoceny elektrické vlastnosti anodické vrstvy. Na základě těchto měření lze konstatovat, že potenciál vzorků bez tepelného zpracování v průběhu času rostl mnohem výrazněji, než tomu bylo u vzorků po žíhání, které v průběhu testu vykazovaly při prvním přiblížení téměř konstantní OCP. Při porovnání hodnot OCP pro obě sady vzorků je patrné, že vrstva po žíhání vykazuje značně ušlechtilé hodnoty potenciálů, což svědčí o její zvýšené elektrodynamické stabilitě, než je tomu u vrstvy amorfni, což je v souladu s [195], kde byly studovány částice TiO_2 podobného charakteru. Překvapující je chování referenčního vzorku, jehož OCP hned po vložení do roztoku byl ze všech vzorků nejvíce záporný, avšak po 336h dosahoval hodnoty vyšší než vzorky ze sady A (bez TZ) ale nižší než vzorky ze sady B (po TZ). Výsledky získané metodou elektrochemické impedanční spektroskopie značí, že hodnoty kapacitance tenké kompaktní vrstvy oxidu těsně na rozhraní se substrátem jsou značně vyšší pro vzorky anodizované při vyšším napětí, a v čase se mění jen nepatrně. Jelikož je kapacitance mimo jiné nepřímo úměrná tloušťce a uvažujeme-li stejný charakter oxidu a tím i jeho konstantní permitivitu, lze dojít k závěru, že tloušťka této kompaktní vrstvy klesá s rostoucím napětím anodizace [170,196]. Z hodnot kapacitance porézní vrstvy trubiček na

povrchu vzorků a jejich časovému průběhu lze usuzovat postupné pronikání korozního roztoku do těchto trubiček a jejich následné hydrataci, což vedlo ke změně kapacitance z pravidla řádek desítek procent pro vzorky vzorků A. Průběh křivek z obrázků 12.6 (C) a (D) ilustruje značné rozdíly mezi chováním vrstvy u vzorků bez a po tepelném zpracování, kdy kapacitance vnější vrstvy tepelně zpracovaných vzorků s časem značně roste. Tento fenomén je nejspíše důsledkem značně menšího úhlu smáčení povrchu těchto vzorků a tím i rychlejší difuze korozního roztoku dovnitř trubiček. Postupnou hydrataci oxidických struktur u vzorků po žihání naznačuje i časový průběh elektrického odporu této vrstvy, kdy je z obrázku 12.7 (A) a (B) vidět, že zatímco odpor vzorků sady A je s časem téměř konstantní, odpor vzorků sady B s časem výrazně klesá, tedy se zvyšuje vodivost této vrstvy, což bylo pozorováno u anodických vrstev podobného charakteru na bázi hliníku [197]. Časový průběh hodnot Warburgova elementu opět potvrzuje, že během prvních dnů po umístění vzorků do roztoku difuzivita v objemu trubiček postupně klesá, až se po asi 48 hodinách zastaví a zůstává až do konce testu téměř konstantní. Toto je nejspíše způsobeno částečným uzavřením trubiček (ztenčením vnitřního světlého průřezu) hydráty oxidů a tím omezením difuze a jiných transportních jevů. Podobný jev byl popsán u submikroskopických trubiček uhlíku, kdy v důsledku snížení světlého průřezu mechanickou deformací došlo ke zpomalení transportu sledovaných ionů skrz tyto trubičky [198,199]. U referenčního vzorku došlo v průběhu sledování k výraznému zvýšení rezistivity, k čemuž došlo pravděpodobně v důsledku samovolné oxidace povrchu za vzniku kompaktních korozních produktů se značnými dielektrickými charakteristikami.

Po skončení dlouhodobého pozorování všech vzorků bylo přistoupeno k destruktivní metodě hodnocení korozní odolnosti, kdy v průběhu času a zvyšujícího se potenciálu docházelo k rozvoji korozního napadení. V první části měření byl stanoven mimo jiné korozní potenciál. Pro sadu vzorků A koreluje hodnota korozního potenciálu s hodnotou OCP naměřenou ihned po vložení vzorků do korozních cel. Pro vzorky ze sady B se však hodnoty korozního potenciálu jeví v porovnání s OCP značně záporněji, a to téměř o 200 mV. K tak výraznému posunu potenciálu došlo pravděpodobně vlivem částečné aktivace povrchu vzorku působením záporného vnějšího potenciálu v rané fázi zahájení zkoušky před přechodem z katodické do anodické oblasti polarizace. V této fázi nebyl pozorován žádný vztah mezi anodizačním napětím a korozním potenciálem vzorků ze sady A, u vzorků ze sady B byl pro vyšší anodizační napětí sledován mírný posun korozního potenciálu ke kladnějším hodnotám.

Korozní rychlost vypočtená Taffelovou metodou byla vždy pod doporučeným limitem pro pohybující se části trvalých implantátů [129,174]. Bylo zjištěno, že v případě vzorků bez tepelného zpracování se přepočtená korozní rychlost s rostoucím anodizačním napětím snižuje,

zatímco u vzorků tepelně zpracovaných vyšší anodizační napětí vede ke zvýšení korozní rychlosti. Z tabulky 12.4 je dále patrné, že proces anodizace nevede k výraznému zhoršení korozních vlastností oproti referenčnímu vzorku, dokonce u některých anodizovaných vzorků bez TZ došlo ke snížení přepočtené korozní rychlosti. Hodnoty polarizačních odporů nenaznačují žádnou provázanost s anodizačním napětím a pohybují se nahodile v intervalu mezi 120 a 160 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pro obě sady vzorků. Referenční vzorek v tomto případě vykazoval o něco vyšší polarizační odpor, a to přes 190 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$. V návaznosti na hodnocení potenciálu průrazu pasivní vrstvy bylo zjištěno, že tepelné zpracování vzorků vede k výraznému snížení hodnoty korozního potenciálu téměř o 1000 mV. Dále bylo zjištěno, že vyšší hodnoty potenciálu průrazu vykazují v sadě A vzorky anodizované při vyšších hodnotách napětí, naopak vyšší hodnota anodizačního napětí u tepelně zpracovaných vzorků vede ke snížení hodnoty potenciálu průrazu. V druhém případě je tato závislost však pouze nepatrná. Polarizační křivky vzorků se sady B vykazují v oblasti potenciálu průrazu ostrou změnu směrnice, což svědčí o skokovém nárůstu proudové hustoty a rychlém nárůstu anodického rozpouštění, naopak vzorky ze sady A takový lom nevykazují a potenciál průrazu tak mohl být určen jen odečtem pro danou hodnotu proudové hustoty. Z hlediska hodnoty potenciálu průrazu se jako nejodolnější jeví vzorek bez tepelné úpravy anodizovaný při 100V, pro který potenciál průrazu leží nad hodnotou 8000 mV vs. SCE a nemohl být vůbec určen z důvodu technických omezení přístroje, kdy musela být polarizace ukončena bez dosažení dané proudové hustoty. Hodnoty všech potenciálů průrazu jsou srovnatelné s hodnotou pro referenční vzorek a leží velmi vysoko nad doporučenou hodnotou [127,200], a proto je lze na základě korozních zkoušek doporučit pro přímou implantaci.

Při hodnocení mechanických vlastností anodické vrstvy metodou nanoindentace bylo zjištěno, že povrchy vzorků, které byly po anodizaci podrobeny žíhání vykazovaly v porovnání s nežíhanými vzorky mírně nižší hodnoty indentační tvrdosti a indentačního modulu pružnosti. Z grafů na obrázku 12.11 lze vyvodit závěr, že nejvyšší tvrdosti dosahuje vrstva vzniklá anodizací při středních potenciálech okolo 60 V. Tento jev byl nejspíše způsoben kombinací více faktorů, jeden z nich je optimální tuhost trubiček daná poměrem jejich výšky a vnitřního průměru, která za předpokladu konstantní délky roste s rostoucí napětím anodizace. Druhým faktorem je procento porozity vrstvy, která je nejnižší pro nízké napětí anodizace [201]. Hlavním rizikem při hodnocení mechanických vlastností tenkých vrstev je možnost perforace celé tloušťky vrstvy indentorem a možný vliv podkladního substrátu v případě příliš velkého zatížení. Pravděpodobnost, že k tomu došlo i při tomto experimentu je však zanedbatelná, neboť maximální hloubka průniku nanoindentoru byla v řádech několika desítek nanometrů a

předpokládaná tloušťka hodnocené vrstvy byla dle literárních rešerší i výsledků z následující kapitoly v řádech stovek nanometrů až jednotek mikrometrů. Lze tedy konstatovat, že charakter substrátu v tomto případě nijak neovlivnil výsledky měření [202].

Z výsledků testů smáčení povrchu resp. hodnocení kontaktního úhlu lze usuzovat, že tepelné zpracování, jehož důsledkem je i rekrytalizace struktury, vede ke snížení kontaktního úhlu vodní kapky na anodizovaném povrchu. U sady vzorků A nebyl zjištěn vztah mezi kontaktním úhlem a napětím anodizace, naopak u vzorků po tepelném zpracování bylo potvrzeno, že vyšší anodizační napětí vede ke snížení kontaktního úhlu vodní kapky na povrchu anodizovaných vrstev. Na základě porovnání hodnot i pro referenční vzorek lze říci, že proces anodizace pozitivně ovlivňuje úhel smáčení povrchu, což v konečném důsledku vede i k rychlejšímu procesu osidlování povrchu živými buňkami při zavedení do živého organismu. Jsou-li na tuto problematiku aplikovány výsledky ze studie [142], lze usuzovat, že na vzorcích sady A budou přednostně adherovat a proliferovat fibroblasty (buňky vazivové tkáně) a tato úprava je primárně vhodná pro krátko a středně dobré implantáty určené pro extrakci. Anodizovaný povrch vzorků po tepelném zpracování naopak budou přednostně osidlovat osteoblasty, buňky kostní tkáně, které v případě zavedení aplikace s touto úpravou do organismu zajistí její fixaci a permanentní spojení s okolní tvrdou tkání [203]. Při zvážení výsledků elektrochemické impedanční spektroskopie a hodnot kontaktního úhlu je možné najít vztah mezi parametry ekvivalentního elektrického okruhu a smáčením povrchu, kdy nižší úhel smáčení vede k akcelerovanému pronikání korozního roztoku do dutých struktur vrstvy, kde dochází k vzájemné interakci a změně parametrů samotné vrstvy.

12.2 Vliv délky anodizace na výslednou tloušťku vrstvy

Pro tuto část experimentů byl opět vybrán titan komerční čistoty grade 4 ve formě tenkých folií o tloušťce 0,1 mm, ze kterých byly připraveny vzorky o velikost 50 x 20 mm. K anodizaci byl opět použit roztok o stejném složení jako v minulé kapitole, tj. 79% etylenglykol, 20% demineralizovaná voda a 1% NH_4F (vše v hm. %). K anodizaci byla použita dvě napětí, tj. 15V a 60V. Tyto hodnoty byla zvoleny záměrně, 15V je maximální napětí, při kterém je ještě potenciostat Voltalab PGZ 100 v chronokulometrickém režimu schopen měřit hodnotu proteklého elektrického proudu a 60V je hodnota, kdy je dosaženo nevyšších mechanických vlastností vrstvy, což bylo potvrzeno v minulé kapitole. Proměnnou zde byla hodnota času anodizace, kdy jako nejkratší čas bylo zvoleno 10 minut, a pak vždy dvojnásobek předchozí hodnoty. Nejdelší doba anodizace byla 320 minut. K anodizaci po delší dobu již nebylo

přistoupeno záměrně, neboť s rostoucím časem bylo dokumentováno postupné rozpouštění anodické vrstvy v roztoku a tento proces již nevedl k výraznému zvyšování tloušťky vrstvy [204]. Dalším aspektem, který byl v důsledku nadměrné délky anodizace potvrzen byla částečná delaminace části vrstvy od substrátu pravděpodobně v důsledku vnitřních pnutí, která se dále koncentrovala na fázovém rozhraní TiO_2 /substrát. Touto problematikou se mimo jiné zabývala také studie, která tuto teorii potvrzuje [205]. Značení vzorků hodnocených v této kapitole, stejně jako parametry jejich anodizace jsou uvedeny v tabulce 12.7.

Tabulka 12.7 Značení a parametry anodizace vzorků

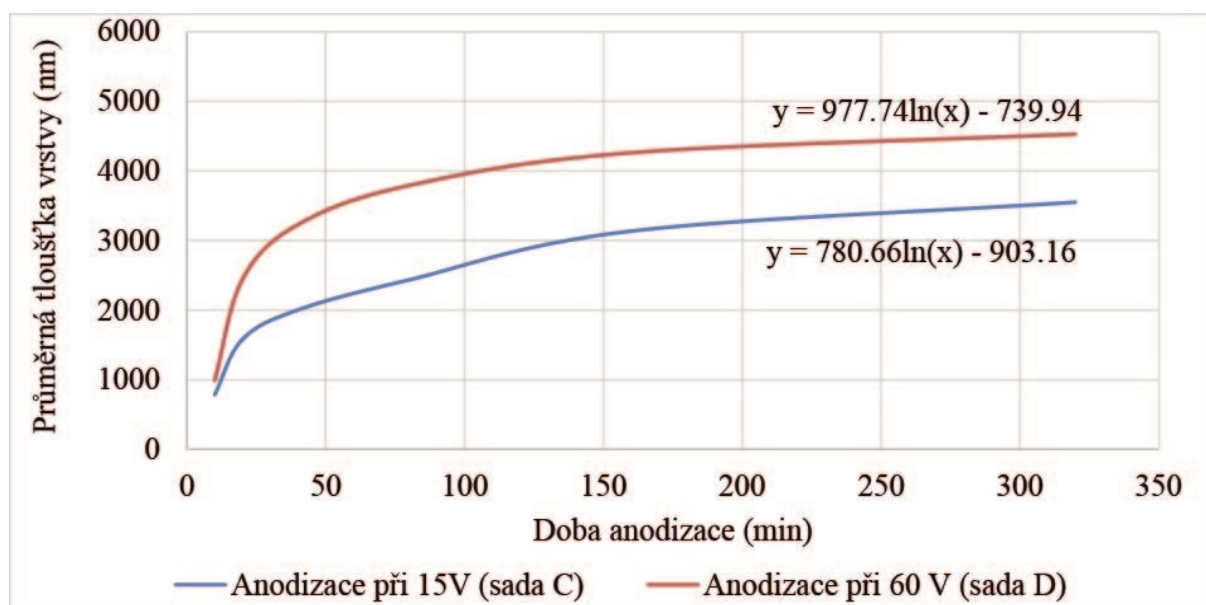
Značení vzorku	Parametry anodizace	
	Napětí (V)	Doba (min)
C1	15	10
C2	15	20
C3	15	40
C4	15	80
C5	15	160
C6	15	320
D7	60	10
D8	60	20
D9	60	40
D10	60	80
D11	60	160
D12	60	320

Pro toto hodnocení byly připraveny příčné řezy anodizovaných vzorků. V první fázi byly vzorky napříč rozstříhány běžnými kancelářskými nůžkami a takto připravené řezy byly dále iontově doleštěny na přístroji Gatan Ilion. K leštění byl použit fokusovaný svazek iontů argonu urychlených v elektrickém poli s gradientem 6 keV. Leštění každého vzorku probíhalo do obdržení povrchu s vysokým leskem, zpravidla však po dobu minimálně 4 hodiny. Poté byly vzorky přesuty k pozorování metodami elektronové mikroskopie. Vzhledem k charakteru a tloušťce studované vrstvy se však ne vždy podařilo vrstvu zanalyzovat na oleštěném povrchu, neboť pravděpodobně při stříhu vzorků došlo k jejímu lokálnímu odloupení. Některé snímky tak musely být pořízeny z jiného místa, případně lehce pod úroveň leštěného povrchu. Ze snímků příčných řezů vzorků byla vyhodnocena tloušťka sledované vrstvy na povrchu daného vzorku za pomoci programu Image J. Tabulka 12.8 obsahuje jak počet měření a průměrné hodnoty tloušťky vrstvy pro jednotlivé vzorky, tak i směrodatnou odchylku měření.

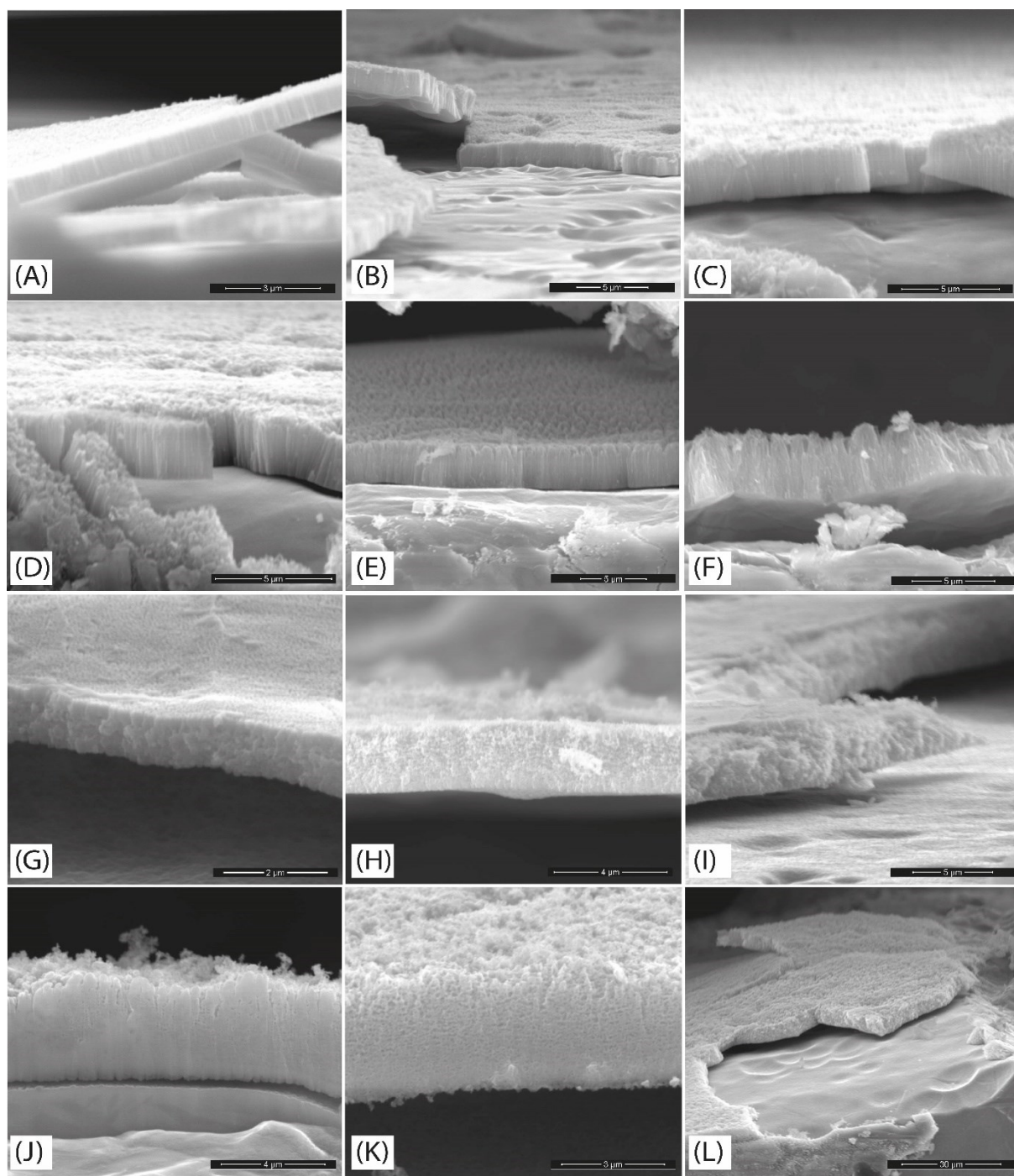
Tabulka 12.8 Průměrné hodnoty tloušťky anodické vrstvy v závislosti na délce anodizování

Vzorek	Průměrná hodnota tloušťky vrstvy (nm)	Sm. odchylka (nm)	Počet měření
C1	782	42	38
C2	1579	55	29
C3	2003	79	30
C4	2434	86	25
C5	3135	90	27
C6	3550	95	28
D7	989	56	25
D8	2439	49	29
D9	3228	71	24
D10	3790	67	26
D11	4260	72	22
D12	4528	84	23

Grafické znázornění průměrných hodnot v závislosti na délce anodizace tloušťky je patrné ze spojnicového grafu na obrázku 12.15.

**Obrázek 12.15** Graf závislosti tloušťky anodické vrstvy na době anodizace pro napětí 15 V a 60 V

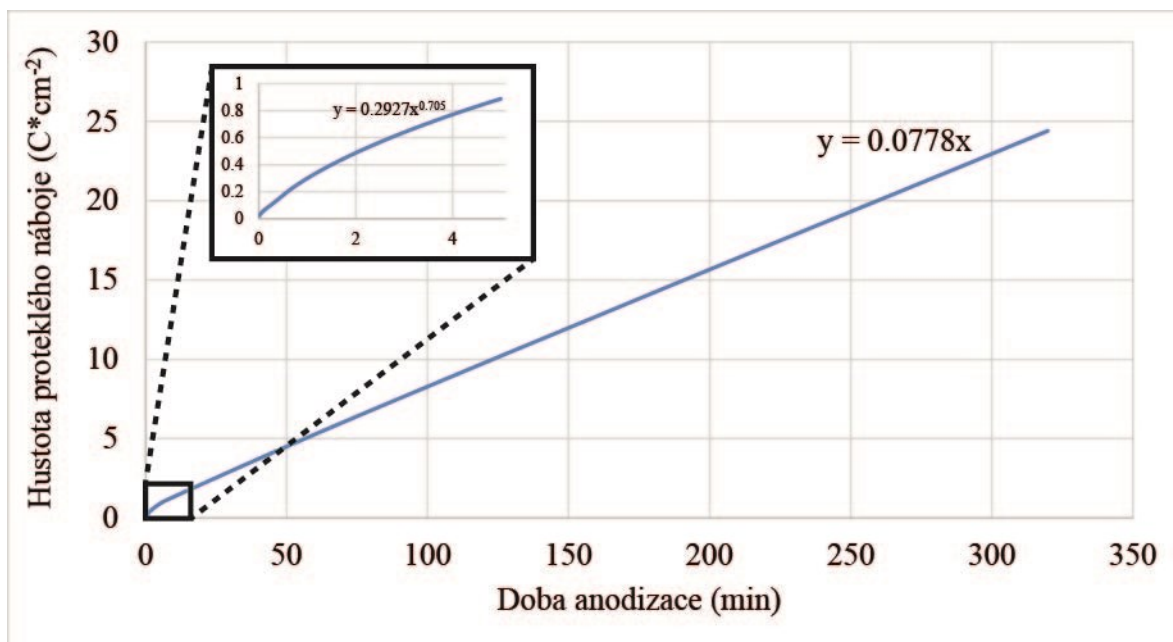
Snímky vrstev pořízené metodami elektronové mikroskopie jsou pro jednotlivé vzorky ilustrovány na obrázku 12.16. Poslední fotka na obrázku je pořízena při menším zvětšení, a demonstruje charakter vrstvy na větší ploše.



Obrázek 12.16 Fotky anodický vrstev pořízené v příčných řezech vzorky (A) C1, (B) C2, (C) C3, (D) C4, (E) C5, (F) C6, (G) D1, (H) D2, (I) D3, (J) D4, (K) D5, (L) D6

Pro vzorek C6 byla po celou dobu anodizace chronokulometrickou metodou snímána křivka závislosti proteklého elektrického náboje vztažená na jednotku plochy na čas. Její

průběh je zaznamenán na obrázku 12.17., který mimo jiné zobrazuje výřez z křivky pro nízké hodnoty anodizačního času.



Obrázek 12.17 Závislost hustoty proteklého náboje na délce anodizace pro vzorek C6 a napětí 15 V

Diskuse

Z příčného řezu substrátem a vrstvou vzniklou anodizací byla obrazovou metodou nalezena závislost mezi časovou délkou anodizace a tloušťkou anodické vrstvy pro dvě různá anodizační napětí. Na základě obrázku 12.15 lze usuzovat, že vyšší anodické napětí vede k vytvoření tlustější vrstvy. K tomu dochází pravděpodobně z důvodu rychlejšího pronikání aktivních fluoridových iontů k podkladnímu substrátu v důsledku silnějšího elektrického pole daného elektrickým napětím, což vedlo k urychlení migrace těchto iontů směrem k substrátu [206]. Samotná závislost tloušťky vrstvy na čase anodizace pro jednotlivé vzorky vykazuje jasně logaritmický průběh a rychlost nárůstu vrstvy se s vzrůstajícím časem snižuje. K tomu dochází nejpravděpodobněji v důsledku prodloužení difuzní délky a tím omezení pohybu iontů směrem k substrátu a rozpustných korozních produktů směrem ven z trubiček [207]. Pro každou křivku byla nalezena a do grafu umístěna rovnice, která tento průběh popisuje a na základě které je možné dosazením vypočítat teoretickou tloušťku vrstvy v libovolném čase ze zkoumaného intervalu. Na základě grafu 12.7. tj. hustoty proteklého náboje na anodizačním čase byla nalezena závislost těchto dvou proměnných, která má v prvních minutách procesu spíše mocninový průběh, který dále přechází v čistě lineární charakter. Průběh křivky z tohoto

grafu je však v rozporu s grafem 12.5. Tato skutečnost potvrzuje predikci uvedenou v úvodu této podkapitoly, a na základě toho lze usuzovat o postupném rozpouštění anodické vrstvy kombinovaným s jejím samovolnou degradací při působení daného napětí, což bylo diskutováno v již dříve uvedené studii [204] a tímto výzkumem bylo potvrzeč.

12.3 Hodnocení struktury substrátu , chemického a fázového složení anodické vrstvy

K hodnocení chemického a fázového složení a byl použit vzorek s označením D12 z předešlé kapitoly (anodizace při 60V po dobu 320 minut). Tento vzorek byl zvolen záměrně vzhledem k nejvyšší tloušťce vrstvy (~ 4500 nm) na jeho povrchu. Na tento vzorek bylo aplikováno tepelné zpracování popsané v kapitole 12.1 (350 °C / 15 minut / ~ 20 Pa) za účelem plné krystalizace studované vrstvy, neboť tato je po anodizaci v amorfním stavu s nízkou mírou krystalinity [186]. Značení a zpracování vzorku je uvedeno v tabulce 12.9.

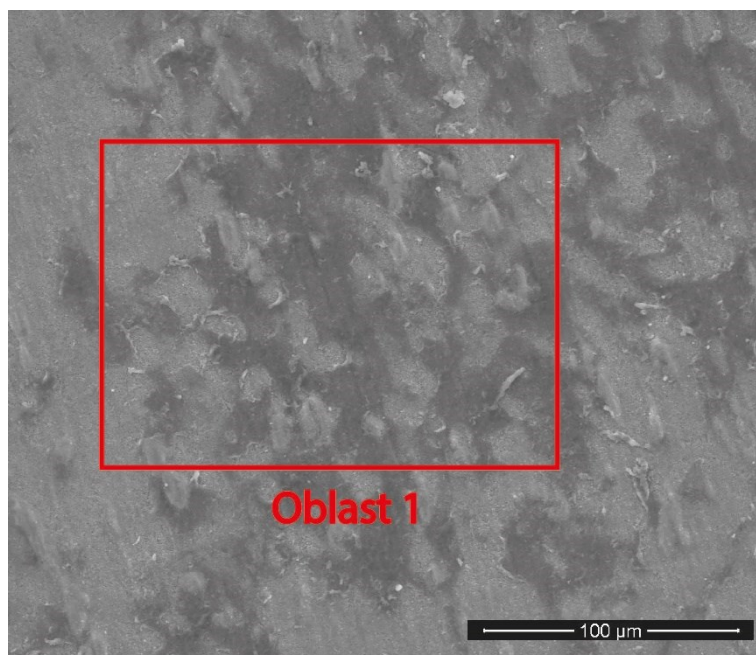
Tabulka 12.9 Značení a zpracování vzorku

Značení vzorku	Parametry anodizace		Tepelné zpracování	
	Napětí (V)	Doba (min)	Teplota (°C)	Výdrž (min)
D12TZ	60	320	350	15

Při EDX analýze byly na vzorky vybrány náhodně tři oblasti obdobné velikosti, ze kterých byly snímány energiově disperzní spektra. Průměrné chemické složení těchto oblastí je uvedeno v tabulce 12.10 a jedna z hodnocených oblastí je ilustrována na obrázku 12.18.

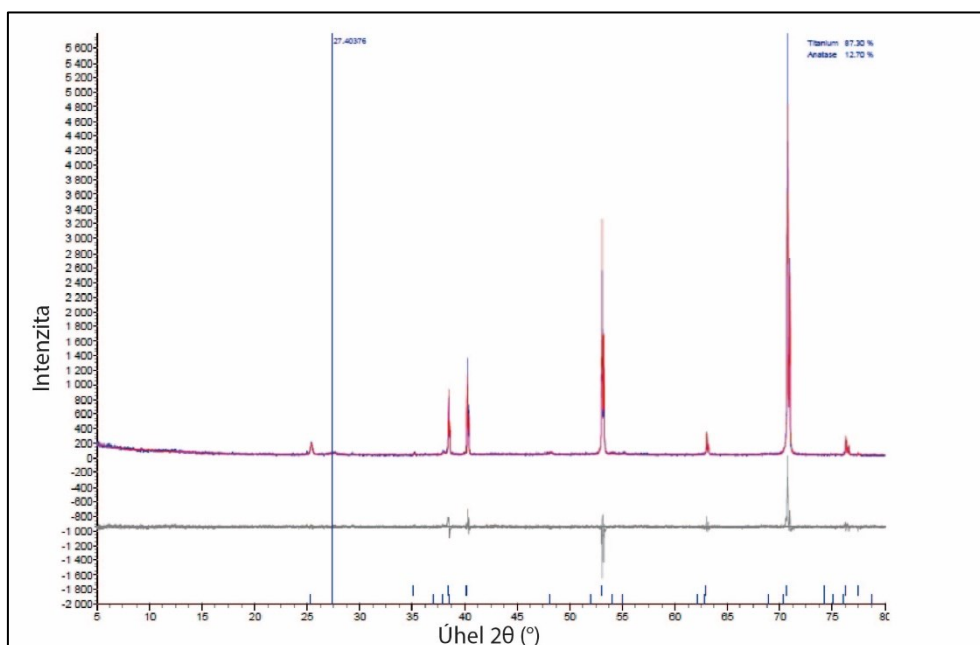
Tabulka 12.10 Průměrné chemické složení anodizovaných povrchů získané semikvantitativní EDX analýzou

Vzorek	Průměrné hodnoty chemického složení (at. %)		
	Ti	O	F
D12-TZ	35.5	54.0	10.5



Obrázek 12.18 Ukázka jedné z oblastí provedení EDX analýzy

Za použití metody RTG difrakce bylo hodnoceno zastoupení fází. Difraktogram pro hodnocený vzorek je zobrazen na obrázku 12.19, zastoupení fází v analyzovaném vzorku je pak zaznamenáno v tabulce 12.11.

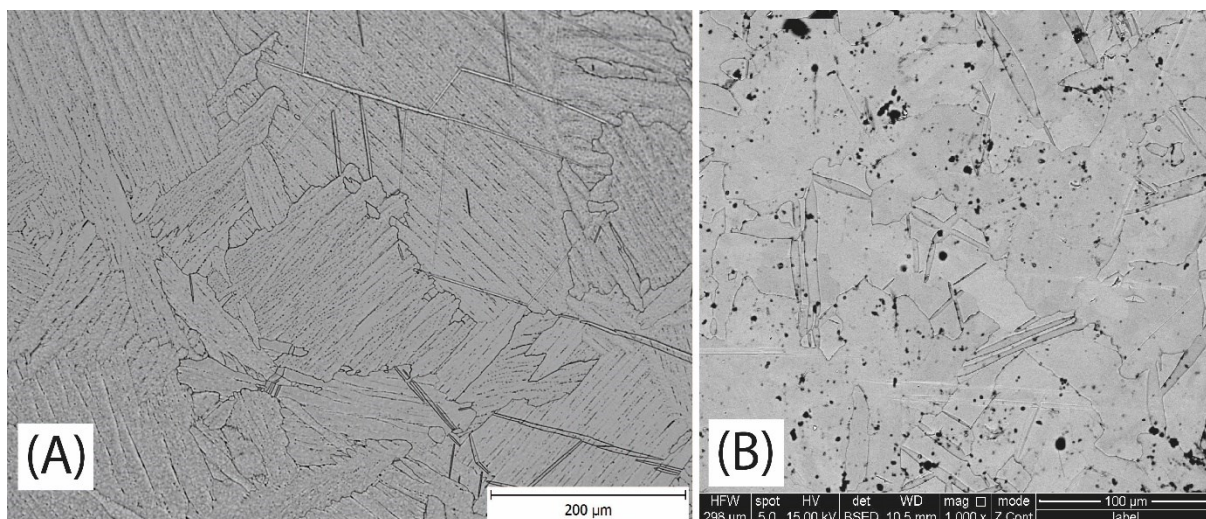


Obrázek 12.19 Difraktogram pro vzorek D12TZ po tepelném zpracování

Tabulka 12.11 Zastoupení fází v analyzovaném vzorku

Vzorek	Fázové zastoupení (%)	
	Ti (HCP mříž)	Anatas (TiO ₂)
D12-TZ	87.3	12.7

Struktura základního materiálu byla hodnocena jak pomocí invertovaného světelného mikroskopu v leptaném stavu primárně k hodnocení charakteru zrn, tak pomocí skenovacího elektronového mikroskopu v režimu zpětně odražených elektronů za účelem zvýraznění materiálového kontrastu mezi matricí a sekundárními fázemi struktury. Mikrostruktura v podélném řezu zachycená oběma způsoby je pak dokumentována na obrázku 12.20.



Obrázek 12.20 Mikrostruktura titanu komerční čistoty gradu 4 zaznamenaná (A) optickou mikroskopií, (B) skenovacím elektronovým mikroskopem

Diskuse

V rámci této kapitoly bylo hodnoceno chemické a fázové složení vzorků s vrstvou oxidu titaničitého po tepelném zpracování. Pokud by byla vrstva hodnocena bez tepelného zpracování, difraktogram by v důsledku amorfního charakteru vrstvy pravděpodobně neobsahoval v oblasti okolo $2\theta = 38^\circ$ jen jeden ostrý peak, ale spíše širokou oblast se zvýšenou intenzitou, která by jen nepatrně vystupovala nad hladinu šumu a nebylo by tak možné potvrdit fázové složení anodizací vzniklé vrstvy [208]. Jelikož hloubka průniku RTG záření byla mnohem větší než tloušťka analyzované vrstvy, došlo také k zachycení spekter z podkladního

substrátu. I tak však bylo zjištěno, že vrstva je tvořena výhradně anatasem, tetragonální modifikací oxidu titaničitého s parametry $a = 3.7845 \text{ \AA}$, $c = 9.5143 \text{ \AA}$ [209].

Semikvantitativní analýzou vybraných oblastí na povrchu vrstvy bylo zjištěno, že povrch kromě titanu a kyslíku, tedy hlavních složek molekul anatasu, obsahoval také cca. 10 at. % fluoru. Ten měl svůj původ v anodizačním roztoku a pravděpodobně zůstal zachycen ve formě korozních produktů v dutinách a pórech anodické vrstvy. Jelikož se však jedná o biogenní prvek a jeho uvolňování by v případě umístění aplikace se studovanou vrstvou do organismu probíhalo relativně pomalu, mohl by naopak přispět k osidlování povrchu novými buňkami a v případě umístění do kostní tkáně by mohl podporovat syntézu fluorohydroxyapatitu, látky podobné zubní sklovině. Jeho pozitivní působení na růst kostní tkáně již bylo prokázáno v některých studiích [210,211]. Vzhledem k nízké energii elektronového svazku byl interakční objem vzorku resp. hloubka průniku elektronů podobná tloušťce anodické vrstvy, a tak výsledky EDX analýzy principiálně odpovídají reálnému zastoupení prvků v anatasu.

Mtetalografické pozorování odhalilo, že mikrostruktura základního materiálu byla tvořena rovnoosými zrny alfa titanu s HCP mříží, byl také zaznamenán častý výskyt Widmannstättenových jehlic. Snímky z elektronové mikroskopie, využívající zobrazení v odražených elektronech k zachycení materiálového kontrastu, potvrzují výskyt drobných oválných částic sekundárních fází s rozdílným chemickým složením než matrice.

12.4 Hodnocení adheze anodické vrstvy k substrátu odtrhovou metodou

Tato kapitola je mimo jiné zaměřena na hodnocení vlivu tepelného zpracování vzorku na výslednou míru adheze anodické vrstvy k substrátu. K hodnocení adheze anodizované vrstvy byly použity dvě sady vzorků z titanu komerční čistoty gradu 4. První sada byla tvořena vzorky ve tvaru mincí o průměru 50 mm a tloušťce 4 mm. Druhá sada vzorků obsahovala vzorky ve tvaru čtverců o rozměru 50 x 50 mm a tloušťce 4 mm. Každá sada obsahovala 6 vzorků. Povrch všech vzorků byl mechanicky broušen a dále elektrolyticky odlešťován na přístroji Struers LectroPol-5 v elektrolytu A3 s obsahem kyseliny chloristé při napětí 40V a “flow ratu“ 13 po dobu 10 sekund. Všechny vzorky byly anodizovány při napětí 60V po dobu 10 minut v roztoku o složení: 79% etylenglykol, 20% demineralizovaná voda a 1% NH_4F (vše v hm. %). Část povrchu vzorků byla chráněna izolační páskou, aby nedošlo v prvních sekundách k překročení maximálního možného elektrického proudu (2 Ampéry) dodávaného zdrojem (na vzorcích je vidět změna barvy mezi anodizovanou a izolovanou oblastí). Posléze byly vzorky z druhé sady tepelné zpracovány stejně, jako v kapitole 12.1 (tj. 350 °C / 15 minut / ~ 20 Pa). Značení a zpracování vzorků je uvedeno v tabulce 12.12.

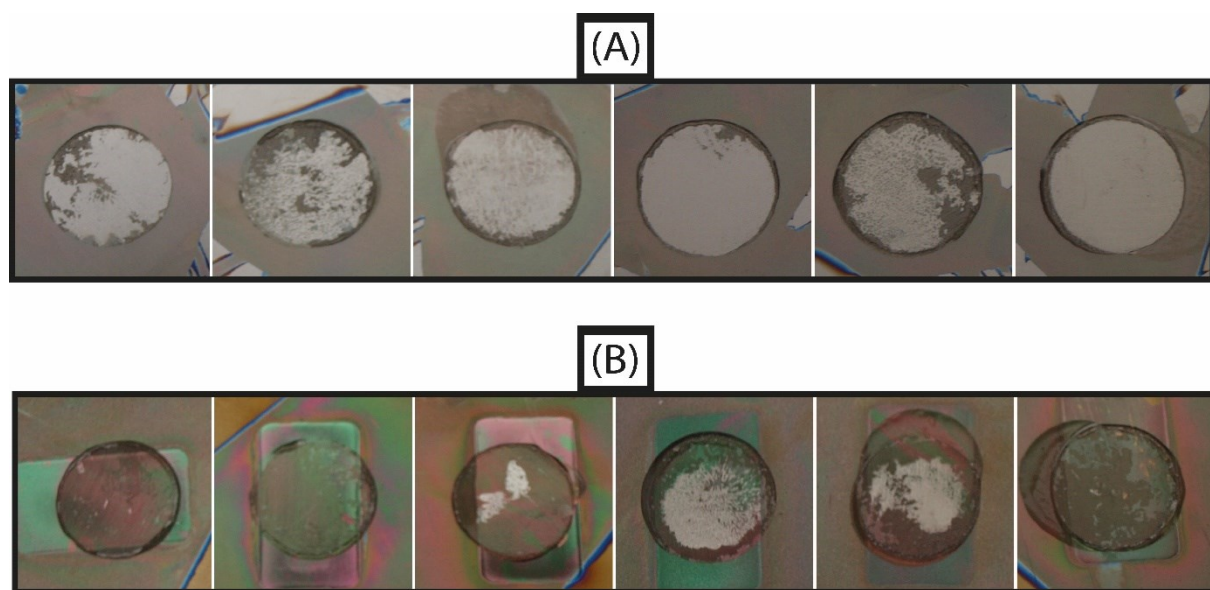
Tabulka 12.12 Značení a zpracování vzorků pro odtrhovou zkoušku

Značení vzorků	Parametry anodizace		Tepelné zpracování	
	Napětí (V)	Doba (min)	Teplota (°C)	Výdrž (min)
Sada 1 (11-16)	60	10	-	-
Sada 2 (21-26)	60	10	350	15

Na vzorky byly pomocí dvousložkového epoxidového lepidla přilepeny odtrhové panenky a po 24 hodinách nutných k vytvrzení lepidla bylo přistoupeno k samotné odtrhové zkoušce, která probíhala dle normy ASTM D 4541 – 17 [117]. Během zkoušky bylo pro každý vzorek sledováno maximální odtrhové napětí σ_0 , při kterém došlo k deadhezi anodizované vrstvy. Průměrné hodnoty těchto napětí, stejně jako směrodatné odchylky měření jsou uvedeny v tabulce 12.13. Po ukončení zkoušky byly povrchy zkušebních vzorků nafoceny a byl analyzován charakter plochy deadheze, ze které bylo vyhodnocena procentuální míra deadheze povlaku od substrátu, případně deadheze mezi lepidlem a panenkou resp. mezi lepidlem a anodickou vrstvou. Tento charakter je také popsán v tabulce hodnot odtrhových napětí. Charakter ploch po odtržení panenek je pro jednotlivé sady vzorků ilustrován na obrázku 12.21

Tabulka 12.13 Hodnoty odtrhového napětí σ_o a charakter plochy deadheze

Značení vzorků	Odrhové napětí σ_o		Charakter plochy deadheze (poměr odtrhových rozhraní)
	Průměrná hodnota (MPa)	Směrodatná odchylka (MPa)	
Sada 1 (11-16)	2.3	0.4	90 % Anod. vrstva / Substrát 10 % Epoxid. lepidlo / Panenka
Sada 2 (21-26)	3.9	0.5	30 % Anod. vrstva / Substrát 70 % Epoxid. lepidlo / Panenka

**Obrázek 12.21** Charakter odtrhové plochy vzorků (A) ze sady 1 bez tepelného zpracování, (B) ze sady 2 s tepelným zpracováním

Diskuse

V této kapitole byl hodnocen vliv tepelného zpracování na adhezi anodické vrstvy k substrátu. Záměrně byla vybrána hodnota anodizačního napětí 60 V, která vedla k vytvoření anodické vrstvy, jenž byla v kapitole 12.1.3 vyhodnocena jako nejtvrdší a vykazovala nejvyšší modul pružnosti a dle diskuse v [187] má nejvyšší předpoklad k dobré přilnavosti k povrchu.

Na základě hodnot měření z tabulky 12.13 lze usuzovat o tom, že vzorky po tepelném zpracování vykazují značně vyšší přilnavost k povrchu ($\sigma_o = 3,9 \pm 0,5$ MPa), než je tomu u vzorků bez žíhání ($\sigma_o = 2,3 \pm 0,4$ MPa). Důvodem k tomu může být relaxace vnitřních pnutí jak v samotné vrstvě, tak na rozhraní vrstva / substrát spojené s krystalizací struktury vrstvy, částečné difuzní spojení mezi anodickou vrstvou a substrátem nebo vznik velmi tenké vrstvy

vysokoteplotního oxidu na rozhraní anodická vrstva substrát [187,212]. Charakter odtrhové plochy odpovídá synergické kombinaci těchto důvodů, které vedou k výraznému snížení míry porušení rozhraní vrstva / substrát (z 90% pro nežíhaný stav na 30% pro vzorky po TZ). Vzhledem k těmto výsledkům lze toto tepelné zpracování doporučit zejména pro aplikace, na které jsou kladeny zvýšené nároky z hlediska otěru vrstvy např. při zavádění do tvrdých tkání (trvalé kloubní náhrady, zubní implantáty, ...) a to za předpokladu, že parametry tepelného zpracování neovlivní mikrostrukturu samotného substrátu a tím i výsledné mechanické vlastnosti celé aplikace [213].

12.5 Hodnocení biologických vlastností anodizované vrstvy

Samotné zkoušky cytotoxicity probíhaly v laboratoři buněčných kultur Lékařské fakulty Palackého Univerzity v Olomouci, na Ústavu buněčné chemie a biochemie. Pro hodnocení cytotoxicity metodou přímého kontaktu, tedy toxického působení materiálu na živé buňky byl vybrán opět titan komerční čistoty grade 4 ve formě 0,1 mm tlustých plechů ve tvaru obdélníku s rozměry 50 x 20 mm. Na povrchu těchto vzorků byla provedena anodizace při napětí 60 V po dobu 10 minut v roztoku o složení: 79% etylenglykol, 20% demineralizovaná voda a 1% NH_4F (vše v hm. %). Touto formou bylo připraveno celkem 9 vzorků, které byly následně rozděleny do 3 kategorií, každá kategorie tedy obsahovala 3 vzorky. První kategorie obsahovala jen vzorky po anodizaci bez dalšího zpracování. Vzorky z druhé kategorie byly po anodizaci umístěny do roztoku ve formě olejové suspenze obsahující širokospektrální antibiotikum Amoxicillin o koncentraci 150mg / ml. Vzorky z třetí kategorie byly po anodizaci umístěny do suspenzního roztoku stejného antibiotika s přídavkem dimethylsulfoxidu (DMSO) s ředícím poměrem 1:1, výsledná koncentrace účinné látky tedy byla 75mg / ml roztoku. Vzorky druhé a třetí sady byly v roztoku umístěny po dobu 14 dní, tj. 336 hodin při teplotě 15 °C s 100 % relativní vlhkostí vzduchu. Toto zpracování probíhalo za účelem nasycení porézního povrchu anodické vrstvy antibiotikem. Značení a zpracování vzorků je naznačeno v tabulce 12.14.

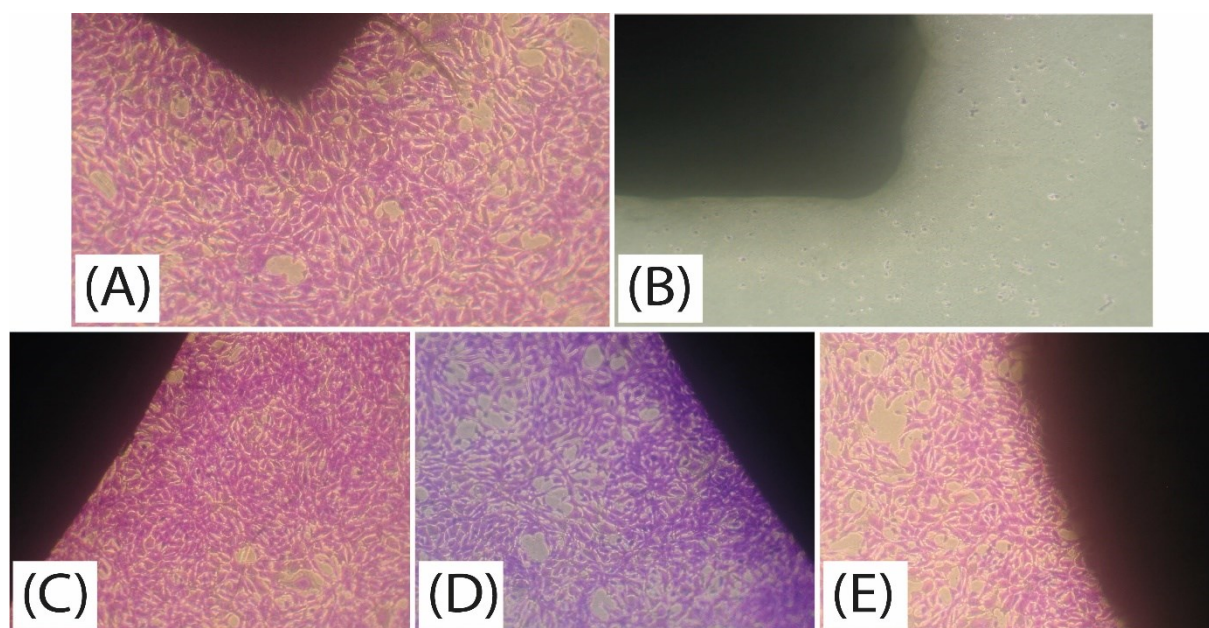
Tabulka 12.14 Značení a zpracování vzorků pro biologické zkoušky

Sada vzorků	Značení vzorků	Parametry anodizace		Parametry sycení povrchu		
		Napětí (V)	Doba (min)	Účinná látka	Koncentrace úč. látky	Přidaná látka
1	1-1, 1-2, 1-3	60	10	-	-	-
2	2-1, 2-2, 2-3	60	10	Amoxicillin	150 mg / ml	-
3	3-1, 3-2, 3-3	60	10	Amoxicillin	75 mg / ml	DMSO

Před samotným zkoušením byly vzorky stříhem zmenšeny na velikost 20 x 20 mm a sterilizovány oplachem v 98 % etanolu. Následně byly umístěny do Petriho misek a překryty suspenzí myších fibroblastů NIH 3T3 v roztoku s koncentrací $2,5 \cdot 10^5$ buněk/ml. Posléze proběhla inkubace po dobu 24 hodin při teplotě 37°C. Poté byla suspenze odsáta a buňky fixovány 95% metanolem a barveny krystalovou violetí. Za podmínky, že se na povrchu vzorky vyskytovaly živé buňky, došlo k jejich obarvení do růžovo modra. Pokud však buňky během kultivace zemřely, nebyly schopny do sebe nasát barvu a při pozorování světelným mikroskopem se jeví šedé (viz. Obrázek 12.22 B). Z pozorování se pak určí index lýzy a index odbarvení. Kombinací těchto dvou hodnot je pak určen index cytotoxicity. Postup při vyhodnocení byl již blíže popsán v kapitole „8.8 Biologické hodnocení biomateriálů“. Snímky povrchů s barvenými buňkami jsou ilustrovány na obrázku 12.22, kde jsou pro ilustraci uvedeny i tzv. testy pozitivní (silně cytotoxický povrch měděného plechu) a negativní (netoxický povrch leštěného titanového plechu) kontroly. Výsledky zkoušek pro jednotlivé sady vzorků doplněné výsledky kontrolních zkoušek jsou zaznamenány v tabulce 12.15

Tabulka 12.15 Výsledky zkoušky cytotoxicity kontaktní metodou

Sada vzorků	Index odbarvení	Index lýzy	Index odbarvení / Index lýzy	Cytotoxicita	
				Stupeň	Hodnocení
1	0	0	0/0	0	není toxický
2	0	0	0/0	0	není toxický
3	0	0	0/0	0	není toxický
Pozitivní test	5	5	5/5	3	silně toxický
Negativní test	0	0	0/0	0	není toxický

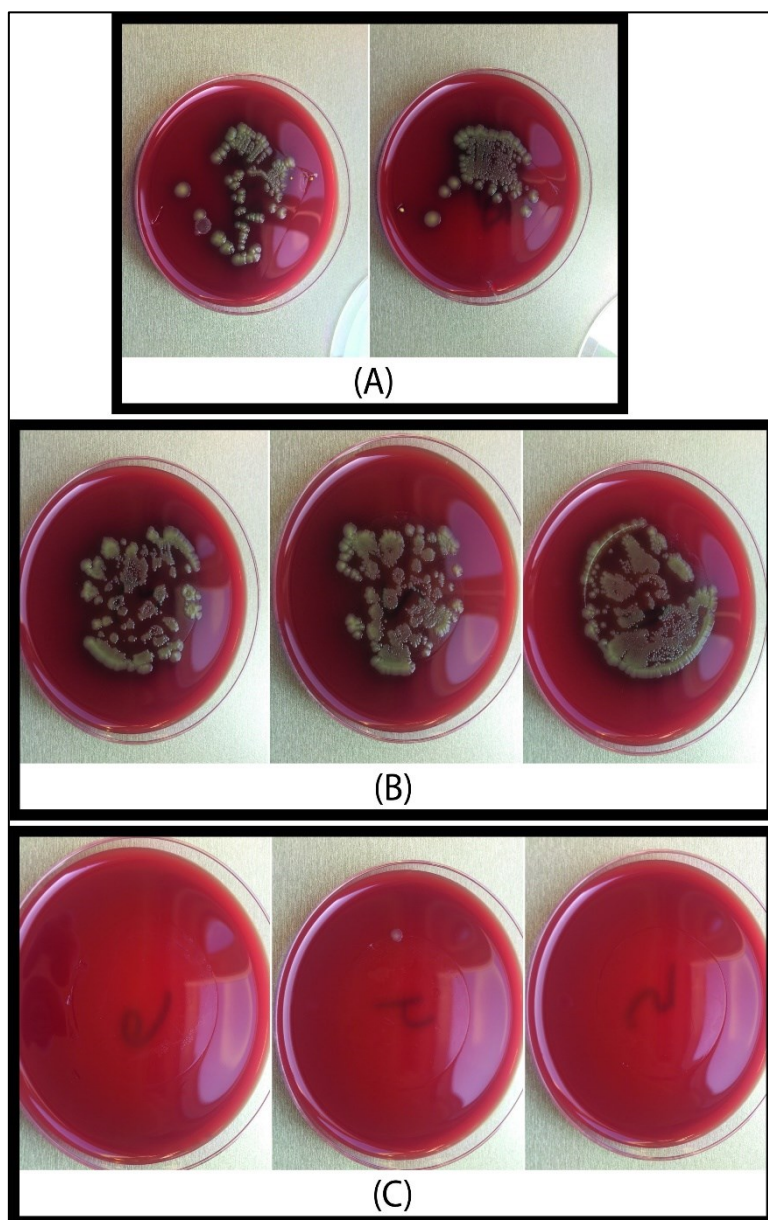


Obrázek 12.22 Zobrazení povrchu: (A) Vzorku „Negativní kontrola“, (B) Vzorku „Pozitivní kontrola“, (C) Vzorku se sady 1, (D) Vzorku ze sady 2, (E) Vzorku ze sady 3

Hodnocení antibakteriální aktivity probíhalo v laboratoři firmy Agel a.s. v Ostravě-Vítkovicích. K hodnocení byly připraveny vzorky ze stejného materiálu, jako při zkoušce cytotoxicity, tj. titan grade 4; zvoleny byly i stejné parametry úpravy, značení a další zpracování vzorků (aplikace roztoků s účinnou antibiotickou složkou). Jediný rozdíl byl ve tvaru vzorků, kdy k tomuto testu měly vzorky charakter mincí o průměru 50 mm a tloušťce 4 mm z důvodu požadavků na minimální zkoušenou plochu. Pro sadu 2 a 3 s anodizovaným povrchem obsahujícím Amoxicilin byly zkoušeny vždy 3 vzorky. Pro sadu 1, která obsahovala vzorky s jen anodizovaným povrchem, u kterých nebyl očekáván žádný antibakteriální efekt, byly zkoušeny jen dva vzorky.

Vzorky po anodizaci (60V/10min) byly opět umístěny do roztoků obsahující aktivní antibiotickou látku. Po 14 dnech, tj. 336 hodinách byly vzorky vyjmuty, opláchnuty lihem a demineralizovanou vodou. Na povrch vzorků bylo nanášeno 100 μ l roztoku obsahující bakterie kmene *Escherichia coli* o koncentraci $9,8 \cdot 10^8$ cfu/ml. Za předpokladu, že byly povrchové struktury vzorku nasyceny účinnou látkou antibakteriálního charakteru, dochází v této fázi k jejímu uvolňování a postupnému zahubení bakterií, které jsou s povrchem v kontaktu. Po 24 hodinách, během kterých došlo k zaschnutí roztoku, byl povrch vzorků obtisknut na Petriho misku s agarem obohaceným ovčí krví, čímž došlo k případnému přenosu živých bakterií z povrchu vzorku na povrch agaru. Následně byly Petriho misky s agarem uzavřeny a umístěny do kultivační komory, kde při $37 \pm 2^\circ\text{C}$ probíhala po dobu 24 hodin kultivace bakteriálních

kmenů. Po době nutné ke kultivaci a případnému růstu bakteriálních kolonií byly Petriho misky z komory vyjmuty. Povrch každé agarové misky s patrným místem po otisku vzorku byl fotograficky zdokumentován a obrazovou analýzou bylo kvantifikováno množství bakteriálních kolonií v místě otisku. Obrázek 12.23 ilustruje povrch agarů s v místě otisku vzorků, kde (A) je sada vzorků po anodizaci, (B) je sada vzorků po anodizaci a sycení olejovou suspenzí Amoxicilinu a (C) je sada vzorků anodizovaných a sycených směsí olejové suspenze



Obrázek 12.23 Snímky povrchu po kultivaci agarů s otisky vzorků (A) ze sady 1, (B) ze sady 2, (C) ze sady 3

Amoxicilinu v dimethylsulfoxidu. V tabulce 12.16 jsou zaznamenány průměrné počty kolonií bakterií na povrchu agarů, zkratka NM v tabulce značí nepočitatelné množství kolonií.

Tabulka 12.16 Průměrný počet jednotek bakterií kmenu *Escherichia coli* tvořících kolonie v roztoku naneseném na vzorek a v otisku na agaru po kultivaci

Sada vzorků	Průměrný počet cfu	
	Nanesených na vzorek	V otisku na agaru
1	$9,8 \cdot 10^7$	NM (> 500)
2	$9,8 \cdot 10^7$	NM (> 500)
3	$9,8 \cdot 10^7$	0.3

Diskuse

Cílem této kapitoly bylo zhodnotit vliv stavu a charakteru anodizovaného povrchu s vysokou porozitou, který byl následně sycen roztokem s vysokým obsahem Amoxicilinu (širokospektrálního antibiotika), na výsledné biologické vlastnosti. Základní úprava povrchu byla provedena anodizací s parametry, které dle zjištění z předchozích kapitol vedlo k vytvoření vrstvy s nejvyššími mechanickými vlastnostmi. Dále bylo provedeno sycení této vysoce porézní vrstvy Amoxicilinem, který díky velikosti resp. tvaru molekuly a vysoké aktivitě dobře proniká do pórů, kde dochází k jeho adsorpci k volnému povrchu [214,215]. Bývá také velmi dobře snášen živými organismy i v relativně vysokých koncentracích, avšak aktivně působí proti širokému spektru bakteriálních kmenů [216]. Vzhledem k literárním rešeršům byla také hodnocena kombinace Amoxicilinu a dimethylsulfoxidu v sytícím roztoku, načež byl sledován synergický účinek těchto látek [217]. Mimo to bylo také po přidavku dimethylsulfoxidu pozorováno snížení viskozity sytícího roztoku ve formě olejové emulze, bylo tedy předpokládáno urychlení procesu sycení povrchových struktur.

Z vyhodnocení testů cytotoxicity vyplynulo, že testované povrchy nevykazují žádnou míru toxicity pro živé buňky. V praxi to znamená, že životní cyklus buněk při kontaktu s tímto povrchem není nijak narušen, dochází k vytvoření fyzikálně-chemických vazeb buněk na zkoušený povrch a buňky se mohou dále množit [4,218].

Pro testy antibakteriální aktivity bylo jako otiskové médium vybrán tzv. Columbia agar s přidavkem defibrinované ovčí krve, který se svými vlastnostmi podobá tkáním lidského těla [219]. Z obrazové analýzy bylo zjištěno, že nejvyšší antibakteriální aktivitu vykazovaly vzorky anodizované a následně sycené olejovou suspenzí Amoxicilinu v dimethylsulfoxidu, kdy pouze jeden ze tří sledovaných otisků vykazoval výskyt jedné bakteriální kolonie. Při porovnání s předchozími studiemi lze konstatovat, že se jedná o excelentní výsledek a povrch vzorku tak může být označen jako silně antibakteriální. Naopak otisky vzorků ze sady 2, tj. po anodizaci

s povrchem vystaveným působení čisté olejové suspenze Amoxicilinu vykazovaly významné množství kolonií bakterií na povrchu agaru. Jelikož byl počet kolonií statisticky srovnatelný s otisky vzorků bez syćeného povrchu ze sady 1, může být konstatováno, že vzorky z druhé sady nevykazovaly žádný antibakteriální efekt [220,221]. Jelikož účinek Amoxicilinu vůči bakteriím kmenu *Escherichia coli* je nesporný, nejpravděpodobněji nedošlo k dostatečnému nasycení povrchových struktur anodizovaného povrchu touto látkou a vrstva tak nevykazovala žádnou antibakteriální aktivitu. Jedná se pravděpodobně o důsledek charakteru syćícího roztoku, kdy suspenze pouze na olejové bázi vytváří na anodizovaném povrchu jen mastný film, ze kterého však nedochází k syćení podpovrchových struktur [222]. Je-li však olejová suspenze smísena s dimethylsulfoxidem, výsledná kapalina má nižší viskozitu a ochotněji smáčí povrch, což umožní aktivním látkám z této kapaliny difundovat do povrchových struktur podkladního materiálu. Pro syćení anodizovaného povrchu je tedy nejhodnější roztok aktivní látky bez obsahu mastných kyselin [223].

Nejvíce pooperačních komplikací v návaznosti se zavádění implantátu souvisí s rozvojem lokální infekce nebo autoimunitní reakce organismu. Syćení povrchu implantátu bioaktivními látkami s postupným uvolňováním má velký potenciál tento negativní doprovodný jev omezit a zefektivnit tak proces pooperační rekonvalescence. V této kapitole byl hodnocen proces dopování vysoce porézního povrchu titanu látkami, které díky svému lokalizovanému působení mohou snížit riziku selhání implantátu v důsledku jeho odmítnutí organismem. Pro samotné hodnocení byly použity dvě základní modelové látky. Spektrum substancí, kterým lze tyto póry syćit, je však značně širší – od antikoagulantů přes protizánětlivé a antibakteriální léky po analgetika nebo látky s hormonálním účinkem. Syćící roztok je také možné navrhnout dle požadované cílené kombinace účinků, čímž se zabývá např. v současnosti řešený projekt „TJ01000404 Progresivní úpravy titanových implantátů za účelem zvýšení jejich bioaktivity“.

13 HODNOCENÍ VYBRANÝCH KOROZNÍCH A OPTICKÝCH VLASTNOSTÍ ELEKTROCHEMICKY BARVENÝCH POVRCHŮ TITANU

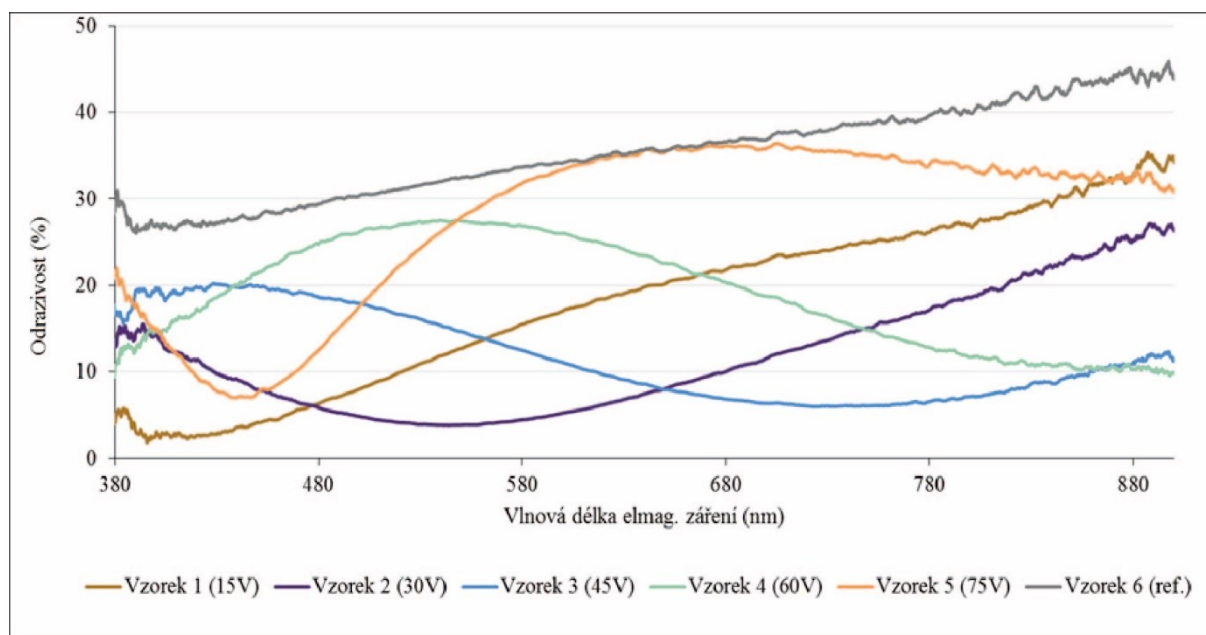
K hodnocení byly připraveny vzorky ve formě obdélníků o rozměrech 30 x 20 x 0,1 mm z titanu komerční čistoty grade 4. Na základě rešerše [224,225] bylo zjištěno, že nejlepších barevných vlastností výsledných aplikací je dosaženo elektrochemickým zpracováním formou tzv. anodického barvení v ředěných roztocích obsahující jednoduché organické kyseliny nebo jejich soli. Za tímto účelem byl připraven roztok obsahující 1 hm. % kyseliny citronové v demineralizované vodě. Následně byl vzorek připojen jako anoda a umístěn do roztoku. Jednotlivé vzorky byly anodicky barveny při potenciálech 15 – 75 V. Samotný proces probíhal vzhledem k vodivosti a charakteru roztoku jen velmi krátce, při delších časech by totiž mohlo dojít k rozrušení vrstvy uvolňujícím se kyslíkem a vzniku puchýřů [226], proto proces probíhal jen po dobu 5 sekund. Značení a parametry zpracování vzorků jsou uvedeny v tabulce 13.1. Do měření byl zahrnut i referenční vzorek bez povrchové úpravy s lesklým povrchem v dodaném stavu.

Tabulka 13.1 Značení a zpracování vzorků

Značení vzorků	Parametry barvení	
	Napětí (V)	Doba (s)
1 (15V)	15	5
2 (30V)	30	5
3 (45V)	45	5
4 (60V)	60	5
5 (75V)	75	5
6 (ref.)	-	-

Barva vzorků byla hodnocena dvěma metodami. První z nich byla metoda reflektometrie. Touto metodou byla hodnocena intenzita odraženého světla na jeho vlnové délce. Výsledkem byla tedy křivka odrazivosti, která má své maximum, případně více lokálních maxim v oblasti vlnových délek principiálně odpovídající barvě vzorku. Naopak spektra záření pod minimy resp. lokálními minimy dané křivky charakterizovaly vlnové délky záření, které bylo vzorkem nejvíce pohlcováč. V praxi je však výsledná barva vzorku dána kombinací všech odražených spekter. Graf na obrázku 13.2 zachycuje křivky závislosti odrazivosti na vlnové

délce elektromagnetického záření pro jednotlivé vzorky. Barva jednotlivých křivek byla zvolena tak, aby přibližně odpovídala barvě zpracované části vzorku.

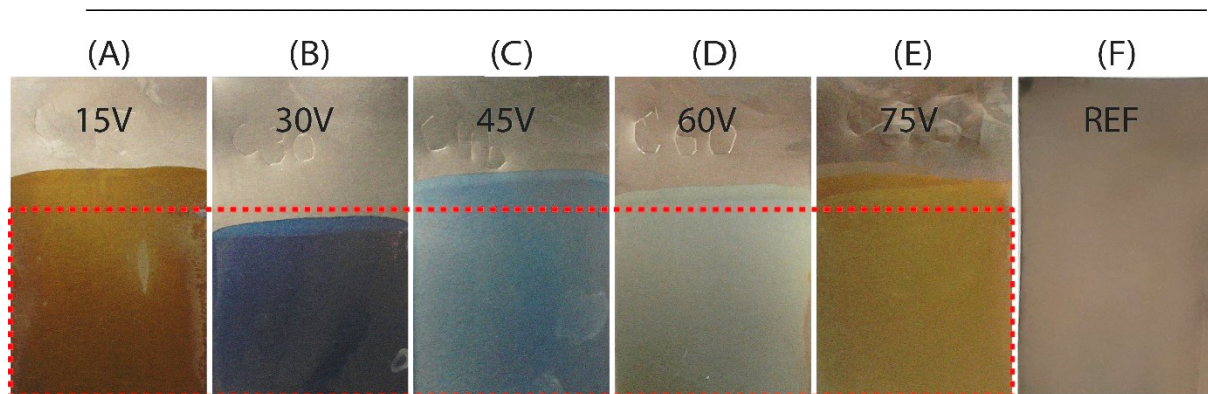


Obrázek 13.1 Závislost míry odrazivosti na vlnové délce daného elektromagnetického záření pro jednotlivé vzorky

Druhou použitou metodou hodnocení byla metoda porovnávací, kdy byly barevné odstíny vzorků porovnávány s etanoly uvedenými v normě ČSN EN ISO 673067 [227] a mezinárodně uznávanou stupnicí barev RAL [228]. Oba tyto dokumenty jsou primárně určeny k hodnocení barvy respektive odstínu povrchových úprav a nátěrových hmot. Výsledky porovnávací metody jsou uvedeny v tabulce 13.2, kde jsou jednotlivým odstínům přiřazeny názvy barev dle použité normy a stupnice. Samotný charakter a vzhled vzorků je ilustrován na obrázku 13.1, kde je červenou přerušovanou čarou vyznačena elektrochemicky barvená oblast.

Tabulka 13.2 Hodnocení barvy vzorků porovnávací metodou dle normy CSN 673067 a stupnice RAL

Značení vzorků	Hodnocení barvy dle normy a stupnice	
	CSN 67 3067	Stupnice RAL
1 (15V)	okr tmavý	hlinitě hnědá
2 (30V)	modř pařížská střední	ocelově modrá
3 (45V)	modř světlá	nebesky modrá
4 (60V)	modř tyrkysová	světle zelená
5 (75V)	žlut' dubová	okrová žlut'
6 (ref.)	šed' pastelová	stříbrně šedá

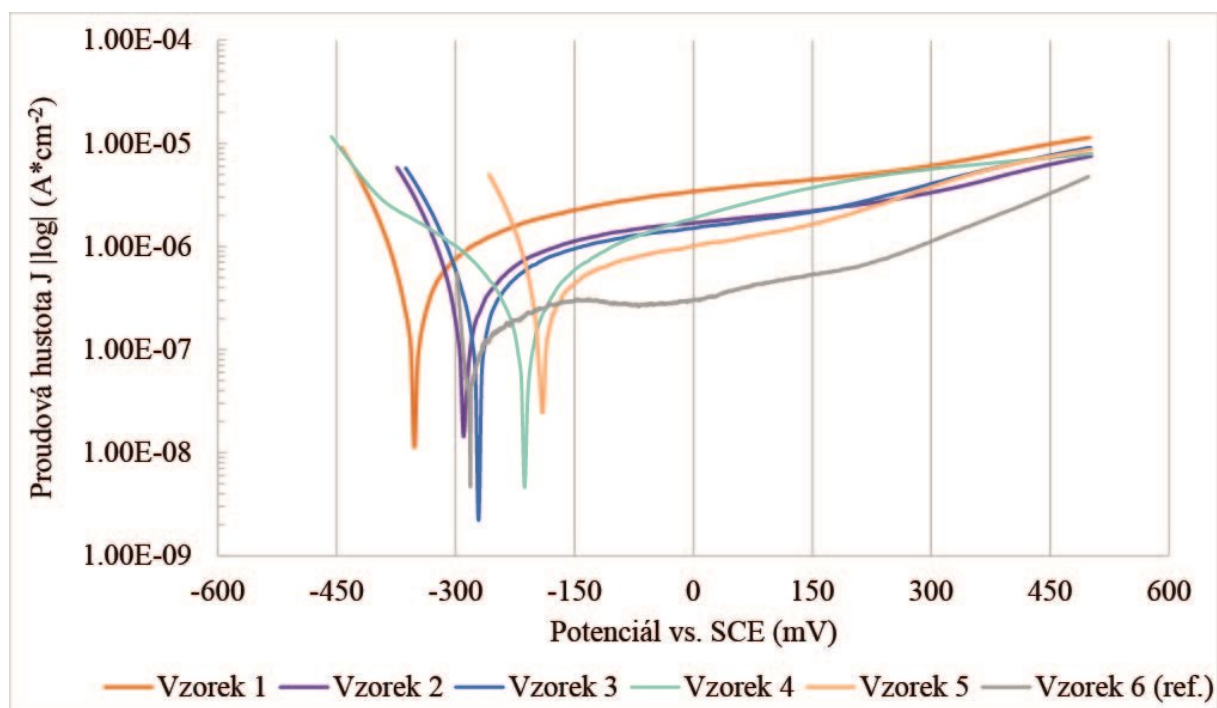


Obrázek 13.2 Fotodokumentace barvy a vzhledu (A) vzorku 1, (B) vzorku 2, (C) vzorku 3, (D) vzorku 4, (E) vzorku 5, (F) vzorku 6 (ref.)

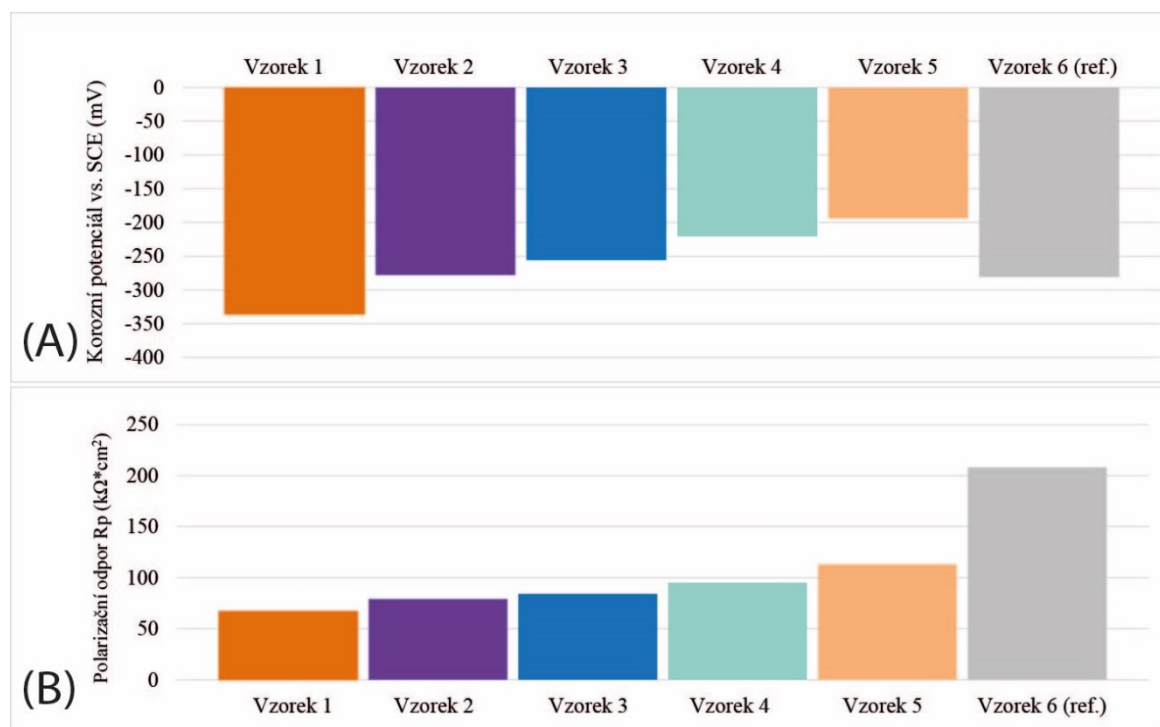
Po hodnocení barvy bylo přistoupeno k destruktivnímu testování korozních vlastností jednotlivých vzorků. Zkoušky probíhaly dle normy ASTM F2129 [120] avšak bez smyčky zpětné polarizace v aerovaném izotonickém roztoku (0,9 hm. % NaCl v demineralizované vodě) při pokojové teplotě 37 °C. Testovaná plocha byla vymezena silikonovým kroužkem na 0,5 cm². Po vložení vzorků do korozních cel byla po 60 minutové prodlevě potřebné k ustálení korozního potenciálu započata zkouška s potenciálem o 100 mV nižším, než byla hodnota potenciálu otevřeného okruhu. Rychlost polarizace byla nastavena na 1 mV/s. Zkouška byla vždy zastavena ve chvíli, kdy potenciál přiváděný na vzorek překročil hodnotu 500 mV vs. SCE. Průběh zkoušek byl zaznamenán ve formě polarizačních křivek a byly vyhodnoceny základní korozní parametry, které jsou seřazeny v tabulce 13.3. Průběh samotných korozních křivek je pak zaznamenán v grafu na obrázku 13.3. Obrázek 13.4 graficky ilustruje hodnoty korozního potenciálu dle Taffela a polarizačního odporu dle Sterna převzaté z tabulky 13.3.

Tabulka 13.3 Hodnoty základních korozních parametrů obou sad vzorků vypočtené Taffelovou a Sternovou metodou

Vzorek	Korozní potenciál vs. SCE (mV)		Korozní rychlost (nm/rok)	Polarizační odpor R_p (k $\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
	Taffelova metoda	Sternova metoda	Taffelova metoda	Taffelova metoda	Sternova metoda
1 (15V)	-336	-340	2.1	63	67
2 (30V)	-278	-281	1.1	79	79
3 (45V)	-256	-254	1.5	85	84
4 (60V)	-221	-228	1	82	95
5 (75V)	-194	-193	0.7	126	113
6 (ref)	-281	-287	65	217	208



Obrázek 13.3 Polarizační křivky pro vzorky zkoušené v izotonickém roztoku



Obrázek 13.4 Grafické znázornění hodnot korozního potenciálu a polarizačního odporu z tabulky 13.3

Diskuse

Tato kapitola si kladla za cíl popsat vliv nastavení parametrů procesu na výslednou barvu vzorků a kvantifikovat vliv procesu na vybrané korozní vlastnosti. Při procesu anodizace v prostředí organických kyselin vzniká na povrchu vzorku vrstva oxidu titanu, která svým charakterem a vlastnostmi určuje výslednou barvu povrchu. V přípravné fázi tohoto výzkumu byly provedeny mimo jiné testy anodického barvení za použití roztoku oxidačních anorganických kyselin (HNO_3 , H_2SO_4), které však vedly jen ke vzniku šedého zabarvení povrchu bez zjevné závislosti mezi anodizačním napětím a výslednou barvou. Z tohoto důvodu byl rámci experimentu použit roztok obsahující 1 hm. % kyseliny citrónové ve vodě, která se dle literární rešerše [225] v tomto procesu velmi osvědčila a vedla ke vzniku velmi kompaktních povrchů s homogenním barevným odstínem. Klíčovou roli při přípravě vzorků hrálo především jejich dokonalé očištění a odmaštění, kdy každá nečistota, např. otisk prstu vedl ke vzniku nežádoucích barevných map na zpracovaném povrchu.

Metodou reflektometrie byla snímána intenzita odražených spekter viditelného světla, které se lišila pro různé vlnové délky záření. Z grafu na obrázku 13.1 jasně vyplývá viditelný posuv maxim na křivkách jednotlivých vzorků, kdy pro vyšší napětí anodického barvení jsou preferována maxima při nižších vlnových délkách, naopak minima resp. lokálních minim křivky spekter dosahují při vyšších vlnových délkách. Za podmínky správné kalibrace přístroje lze tedy usuzovat, že vzorky anodizované při vyšším napětí pohlcují ochotněji světlo vyšších vlnových délek, naopak světlo nižších vlnových délek přednostně reflektují zpět do okolí [229]. Z tohoto popisu se však mírně vymyká vzorek 5, anodizovaný při 75V, jehož minimum intenzity na křivce leží v oblasti vlnové délky ~ 460 nm, která je podobná jako u vzorku 1 (~ 400 nm). Z literární rešerše však vyplývá, že i přes lineární nárůst anodizačního napětí dochází k pravidelnému opakování charakteru některých barev, kdy vyšší potenciály podněcují vznik světlejších odstínů dané barvy [225]. Na základě faktu, že charakter barvy není ovlivněn délkou anodizace, ale primárně jen potenciálem přiváděným na vzorek, lze usuzovat o tom, že barvy nesouvisí s interferencí světla resp. tloušťkou oxidické vrstvy, která je funkcí času, ale s jejím charakterem daným především anodizačním potenciálem. Z předchozích studií bylo zjištěno, že delší doby elektrochemické oxidace nevedou ke vzniku jiných barev povrchu, ale pouze zvyšují riziko vzniku puchýřů ve struktuře vrstvy [230]. Z obrázku 13.1 je patrné, že referenční vzorek s relativně lesklým povrchem reflektuje všechny vlnové délky světla velmi podobně, což odpovídá i jeho šedé barvě.

Z praktického hlediska se barvení titanových povrchů používá především ke změně estetických vlastností ve vybraných oblastech průmyslu, resp. ke změně optických vlastností v oblasti medicíny umožňující rychlou orientaci mezi jednotlivými aplikacemi nebo pro snadné odlišení jejich velikosti a charakteru. Z tohoto důvodu je nutná rychlá rozlišitelnost mezi jednotlivými barvami, ke které stačí zrakový vjem [231]. Na základě těchto požadavků byly barvy vzorků odpovídající jednotlivým anodizačním potenciálům hodnoceny dle normy ČSN EN ISO 673067 a stupnice barev RAL. Každé barvě tak byl přidělen název, který je národně resp. mezinárodně uznávaný a používá se pro charakterizaci v rámci širokého spektra barevných odstínů.

V poslední části této výzkumné kapitoly byl hodnocen vliv anodizačního napětí na výsledné korozní vlastnosti povrchu. Metodou elektrochemické polarizace byly v prostředí izotonického fyziologického roztoku pro testované vzorky nalezeny hodnoty korozního potenciálu, korozní rychlosti a polarizačního odporu. Vzorek anodizovaný při 15 V vykazoval nejzápornější korozní potenciál, který byl o cca. 60 mV nižší, než korozní potenciál referenčního vzorku. S rostoucím napětím barevné anodizace však výsledný korozní potenciál jednotlivých vzorků přecházel do kladnějších hodnot a vzorek anodizovaný při napětí 75 V pak vykazoval korozní potenciál -194 mV vs. SCE. Vzorky anodizované při vyšších potenciálech také vykazovaly značně vyšší polarizační odpor, což je pravděpodobně důsledkem přítomnosti kompaktní vrstvy oxidického charakteru s dobrými dielektrickými vlastnostmi, naopak nižší napětí anodického barvení vedou k tvorbě méně homogenní vrstvy s vyšší vodivostí [159]. Značně pozitivní vliv mělo anodické barvení na korozní rychlost přepočtenou na případ rovnoměrného napadení, kdy došlo k jejímu snížení z 65 nm/rok pro referenční vzorek až na úroveň 0,7 nm/rok pro vzorek anodicky barvený při 75 V. Z upravených vzorků vykazoval nejvyšší korozní rychlost vzorek anodicky barvený při 15 V, a to 2,1 nm / rok. Povrchy barvené při všech potenciálech splňují z hlediska korozní rychlosti všechna doporučení pro aplikace používané jako trvalé implantáty a to s rezervou až tří řádů [128,129].

14 ZÁVĚR

Ačkoliv existují záznamy staré více než 6000 let, které potvrzují prvopočátky využívání prvních umělých tělních náhrad, nejvýznamnějších výsledků v této oblasti bylo dosaženo až v průběhu posledních dvou století. S rozvojem nových výrobních postupů, pozorovací a zobrazovací techniky dostává výzkum v této oblasti nový rozměr a novinky v tomto oboru jsou představovány téměř každý den. Některé oblasti výzkumu v tomto multidisciplinárním oboru, kterým biomateriály bezesporu jsou, však dosud nebyly komplexně popsány, a to především z materiálového hlediska a vztahu mezi zpracováním povrchu a jeho výslednými vlastnostmi. Tato práce si kladla za cíl některé z těchto vztahů popsat, vysvětlit a kvantifikovat.

V teoretické části této práce je stručně shrnuta historie výzkumu v oblasti biomateriálů a možnosti jejich použití. Jedna ze základních kapitol také rozděluje biomateriály do jednotlivých skupin, nejvíce prostoru je však věnováno oblasti kovových biomateriálů a to především z hlediska materiálového inženýrství a vztahu mezi strukturou a výslednými vlastnostmi. Dále teoretická část rešeršní formou uvádí a charakterizuje nejdůležitější mechanismy, které dle statistického hlediska vedou k nejčastějšímu selhávání kovových aplikací používaných v implantologii resp. zdravotnických oborech obecně. Na tuto část navazuje kapitola věnovaná možnosti povrchových úprav kovových biomateriálů, jejich technickému provedení a vlivu na výsledné funkční, korozní, biologické a technologické vlastnosti aplikace.

Mezi základní cíle této práce patřilo experimentálně prokázat, následně kvantifikovat a popsat vztah mezi vybranými technikami a procesy povrchového zpracování vybraných často používaných kovových biomateriálů a vlivem na výsledné vlastnosti jejich povrchu, jak z hlediska mechanických, tak korozních, technologických a biologických vlastností.

První kapitola experimentální části předložené disertační práce je věnována studiu korozních vlastností slinovaných titanových materiálů s řízenou pórovitostí danou přidavkem částic sacharózy do směsi slinovaných prášků. Byl pozorován částečný pozitivní vliv přidavku částic pórotvorného média, který vedl ke zvýšení polarizačního odporu, snížení rychlosti koroze a posunutí korozního potenciálu ke kladnějším hodnotám. Naopak nepříznivý vliv měl přídavek těchto částic na hodnotu potenciálu průrazu a repasivace, který u vzorku s nevyšší pórovitostí vedl poklesu potenciálu průrazu pod doporučenou hodnotu 600 mV vs. SCE.

V kapitole věnované studiu vlivu deformace a tepelného zpracování na korozní vlastnosti slitiny Ni-Ti bylo potvrzeno, že tepelné zpracování vede ke zvýšení korozní odolnosti zkoušených drátků, naopak narušení povrchové vrstvy tvořené vysokoteplotními oxidy velmi

nepříznivě ovlivňuje výslednou korozní rychlost a tím i zvyšuje hmotnost uvolněných iontů niklu z oblasti korozního napadení v daném časovém intervalu. Metodou EIS byl potvrzen efekt částečné samovolné repasivace tohoto materiálu v případě narušení povrchové oxidické vrstvy, což se projevilo zvýšením kapacity sledovaného povrchu.

Další část byla věnována povrchovým úpravám korozivzdorných ocelí. Nejdříve byl sledován vliv chemické pasivace povrchu korozivzdorné oceli 1.4301 (AISI 304L) na její odolnost vůči vzniku lokalizovaného korozního napadení v běžně používaných sanačních a dezinfekčních roztocích s obsahem chlornanu sodného. Tento výzkum reflektoval aktuální problém, který nastává v nemocničních a jiných lékařských zařízeních vlivem nevhodné přípravy a ředění roztoků k dezinfekci běžných ploch. Bylo zjištěno, že proces chemické pasivace tohoto typu oceli velmi pozitivně ovlivňuje korozní potenciál studovaných povrchů a je schopen dočasně chránit povrch i v případě jeho kontaktu s agresivním prostředím obsahující chlornanové radikály. Pasivací ošetřený povrch tohoto druhu oceli vykazuje korozní rychlost v tomto prostředí až 5 krát nižší, než v případně neošetřeného povrchu. Další podkapitola byla věnována elektrochemické úpravě povrchu oceli 1.4404 (AISI 316L) a jejímu vlivu na korozní vlastnosti povrchu. Dále byl diskutován také vliv této úpravy v kombinaci s tepelným zpracováním na charakter a přilnavost povlaku tvořeného submikro částicemi na bázi hydroxyapatitu. Byl prokázán pozitivní vliv jak anodizací zdrsňeného povrchu, tak následného tepelného zpracování na výsledné korozní vlastnosti, přilnavost bioaktivní vrstvy a smáčivost povrchu. Vzhledem k jednoduchosti realizace celého procesu mají takto upravené aplikace značný potenciál pro uplatnění v medicínské praxi.

Nejvýznamnější část předložené disertační práce je však věnovaná oblasti anodických úprav povrchu titanu o komerční čistotě. Na anodizovaných površích studovaných vzorků byla pozorována vrstva na bázi oxidu titanu, která byla tvořena dutými útvary (póry nebo trubičkami) submikro a nano velikosti. Byla zjištěna přímá závislost mezi anodizačním napětím a vnitřním průměrem těchto útvarů, který byl v rozmezí od 32 nm pro 20 V po 89 nm pro anodizaci při 100V. Byla také odhalena závislost mezi délkou anodizace a tloušťkou vzniklé oxidické vrstvy, která však nekoreluje s množstvím proteklého elektrického náboje při samotném procesu. Nejvyšší tvrdost vykazovala oxidická vrstva vzniklá anodizací při 60V a bez následného tepelného zpracování. Tepelné zpracování vedlo ke snížení nanoindentační tvrdosti a modulu pružnosti u všech vzorků s anodizovanou vrstvou. Dále byl sledován vliv anodizačního napětí a tepelného zpracování na úhel smáčení anodizací upravených povrchů. Pro anodizované vzorky bez tepelného zpracování nebyl sledován žádný statisticky významný trend mezi změnou anodizačního napětí a kontaktního úhlu, který byl pro všechny vzorky

přibližně konstantní a dosahoval hodnoty asi 62° . Na druhou stranu vzorky po tepelném zpracování vykazovaly silnou závislost mezi anodizačním napětím a kontaktním úhlem, který byl v rozmezí od 46° pro vzorek anodizovaný při 20 V po 33° pro vzorek s vrstvou anodizovanou při 100 V. Na základě difrakční analýzy bylo potvrzeno, že vrstva ihned po anodizaci vykazovala spíše amorfni charakter, žíhání však vedlo ke krystalizaci a vzniku nanokrystalické uspořádané struktury ve formě anatasu s tetragonální mřížkou. Při dlouhodobých korozních zkouškách v izotonickém roztoku bylo zjištěno, že potenciál všech anodizovaných vzorků se v průběhu času posunul až o 250 mV směrem ke kladným hodnotám, přičemž vzorky po tepelném zpracování vykazovaly jak kladnější hodnoty potenciálu otevřeného okruhu, tak i korozního potenciálu. Byl však potvrzen negativní vliv žíhání na hodnoty potenciálu průrazu a repasivace, které pro tepelně zpracované vzorky oproti vzorkům bez tepelného zpracování lehce poklesly. Vzorky bez tepelného zpracování vykazovaly se vzrůstajícím napětím anodizace mírný pokles korozní rychlosti, zatímco vzorky žíhané vykazovaly opačný průběh a se vzrůstajícím napětím anodizace jejich korozní rychlost nabývala vyšších hodnot. Za použití elektroimpedanční spektroskopie byla v průběhu dlouhodobého pozorování potvrzena interakce mezi oxidickou strukturou anodizované vrstvy a korozním prostředím, které v prvních dnech exponování vzorků v korozním roztoku způsobilo výrazné snížení hodnot Warburgova elementu popisující mimo jiné i difuzní charakteristiku studované vrstvy. S rostoucím časem bylo také pozorováno zvýšení kapacitance anodické vrstvy, tento jev byl více patrný pro žíhané vzorky. Velmi příznivý vliv tepelného zpracování byl pozorován při hodnocení adheze anodické vrstvy k substrátu, kdy žíhané vzorky vykazovaly v porovnání s nežíhanými téměř dvojnásobné odtrhové napětí na úrovni 3,9 MPa. Biologické zkoušky prokázaly nulovou míru cytotoxicity jak pouze anodizovaného povrchu, tak povrchu syceného Amoxicilinem, který je považován za širokospektrální antibiotikum a byl pravděpodobně vázán v dutých částech struktury. Na základě výsledku antibakteriálního účinku bylo potvrzeno, že anodizovanou povrchovou strukturou titanu dochází k adsorpci antibiotika, které je následně za vhodných podmínek z těchto struktur uvolňováno a je schopno ničit bakterie, které jsou se syceným povrchem v přímém kontaktu. Nejvhodnějším roztokem pro sycení anodizovaných povrchů je směs dimethylsulfoxidu s antibiotickou suspenzí na olejové bázi. Při sycení povrchů jen čistou olejovou suspenzí nebyl prokázán žádný antibiotický účinek této úpravy. Existuje předpoklad, že sytící roztok lze různě modifikovat, a tak lze připravit povrchové vrstvy s různým typem biologické aktivity.

Poslední kapitola této práce byla zaměřena na problematiku elektrochemického barvení povrchu titanu komerční čistoty v roztoku kyseliny citrónové při napětí 15 – 75 V. Barvené

povrchy vykazovaly v porovnání s referenčním vzorkem výrazně nižší korozní rychlosti. Vzorky barvené při vyšších napětích vykazovaly nižší korozní rychlost, vyšší hodnoty polarizačního odporu a kladnější korozní potenciál.

Na základě výše uvedených závěrů předložená disertační práce splnila všechny cíle, které byly uvedené v jejím úvodu. Na některé výsledky publikované v této dizertační práci navazuje projekt TJ 01000404 pod názvem: „Progresivní úpravy titanových implantátů za účelem zvýšení jejich bioaktivity“, který si klade za cíl ve spolupráci s firmou Timplant, jedním z předních výrobců zubních implantátů v ČR, aplikovat technologii anodizace titanových povrchů a jejich sycení bioaktivními látkami na reálné zubní implantáty a vytvořit novou generaci tzv. „smart“ trvalých náhrad tělních tkání.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LYSAGHT, M.J., O'LOUGHLIN, J.A., STATES, U., PRODUCT, G.D., JOURNAL, A. Demographic scope and economic magnitude of contemporary organ replacement therapies. *American Society for Artificial Internal Organs Journal* [online]. 2000. Vol. 46, No. 5, p. 515–521. Dostupné z: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11016498>>.
- [2] ABRAHAM, C.M. A Brief Historical Perspective on Dental Implants, Their Surface Coatings and Treatments. *The Open Dentistry Journal* [online]. 2014. Vol. 8, No. 1, p. 50–55. Dostupné z: <<http://benthamopen.com/ABSTRACT/TODENTJ-8-50>>.
- [3] PLACE, E.S., EVANS, N.D., STEVENS, M.M. Complexity biomaterials for tissue engineering. *Nature Materials* . 2009. Vol. 8, No. 6, p. 457–470.
- [4] LI, W., ZHOU, J., XU, Y. Study of the vitro cytotoxicity testing of medical devices. *Biomedical reports* [online]. 2015. Vol. 3, No. 5, p. 617–620. Dostupné z: <<http://www.spandidos-publications.com/10.3892/br.2015.481>><http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26405534><http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC4535150>>.
- [5] BONG, M.R., KOVAL, K.J., EGOL, K.A. The history of intramedullary nailing. *Bulletin of the NYU Hospital for Joint Diseases*. 2006. Vol. 64, p 94.
- [6] FURLONG, R.J., OSBORN, J.F. Fixation of hip prostheses by hydroxyapatite ceramic coatings. *J Bone Joint Surg Br* [online]. 1991. Vol. 73, No. 5, p. 741–745. Dostupné z: <<http://www.bjj.boneandjoint.org.uk/content/73-B/5/741.short>>.
- [7] RATNER, B.D., HOFFMAN, A.S., SCHOEN, F.J., LEMONS, J.E. *Biomaterial Science*. 2004. 137-152 p. ISBN 0125824637.
- [8] KULKARNI, R.K., PANI, K.C., NEUMAN, C., LEONARD, F. Polylactic acid for surgical implants. *Archives of surgery (Chicago, Ill. : 1960)* [online]. 1966. Vol. 93, No. 5, p. 839–43. Dostupné z: <<http://archsurg.jamanetwork.com/article.aspx?doi=10.1001/archsurg.1966.01330050143023>><http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/5921307>>.

-
- [9] FIELDING, G., BOSE, P., ROY, M., BANDYOPADHYAY, A. Antibacterial and biological characteristics of silver containing and strontium doped plasma sprayed hydroxyapatite coatings. *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol. 8 p. 3152
- [10] VILLETTI, M.A., CRESPO, J.S., SOLDI, M.S., PIRES, A.T.N., BORSALI, R., et al. Thermal degradation of natural polymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2002. Vol. 67, No. 2, p. 295–303.
- [11] ALBERTSSON, C., VARMA, I.K. Aliphatic polyesters: Synthesis, properties and applications. *Degradable Aliphatic Polyesters*. 2002. Vol. 157, p. 1–40.
- [12] LEE, H.B., KHANG, G., LEE, J.H. Polymeric biomaterials. *Biomaterials: principles and applications* [online]. 2003. Vol. 48, p. 1168. Dostupné z: <<https://www.crcpress.com/Polymeric-Biomaterials-Revised-and-Expanded/Dumitriu/p/book/9780824705695>>.
- [13] Which Intraocular Lens is Best? - Cataract Surgery - Neovision Eye Center. [online]. [cit. 2018-01-05]. Dostupné z: <<https://www.neovisioneyecenters.com/which-intraocular-lens-is-best/>>.
- [14] HUANG, J., BEST, P.M. Ceramic biomaterials. *Tissue Engineering Using Ceramics and Polymers*. 2007. p. 3–31. ISBN 9781845691769.
- [15] TATEISHI, T. Biomaterials Asia: Commemoration of the 1st Asian Biomaterials Congress. *Biomaterials Asia: Commemoration of the 1st Asian Biomaterials Congress*. 2008.
- [16] GARCÍA, A.J. Surface Modification of Biomaterials. *Principles of Regenerative Medicine*. 2011. p. 663–673. ISBN 9780123814227.
- [17] URBAN, J.A., GARVIN, K.L., BOESE, C.K., BRYSON, L., ET AL. Ceramic-on-polyethylene bearing surfaces total hip arthroplasty: Seventeen to twenty-one-year results. *Journal of Bone and Joint Surgery* [online]. 2001. Vol. 83, No. 11, p. 1688–1694. Dostupné z: <http://search.proquest.com.ezproxy.canterbury.ac.nz/docview/205139197?accountid=14499%5Cnhttp://gr2tq4rz9x.search.serialssolutions.com/?ctx_ver=Z39.88-2004&ctx_enc=info:ofi/enc:UTF-8&rft_id=info:sid/ProQ%3Ahealthcompleteshell&rft_val_fmt=info:ofi/fmt:kev:>.
- [18] SÁENZ, A., RIVERA-MUÑOZ, E., BROSTOW, W., CASTAÑO, V.M. Ceramic

- Biomaterials : an Introductory Overview. *Journal of Materials Education* . 1999. Vol. 21, No. 5–6, p. 297–306.
- [19] SOPYAN, I., MEL, M., RAMESH, p., KHALID, K.A. Porous hydroxyapatite for artificial bone applications. *Science and Technology of Advanced Materials* . 2007. Vol. 8, No. 1–2, p. 116–123.
- [20] MAHIEUX, C.A. *Environmental Degradation of Industrial Composites* [online]. 2005. 85-136 p. ISBN 9781856174473.
- [21] WEN, C. *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials*. 2015. 1-431 p. ISBN 9781782423164.
- [22] SCHROERS, J., KUMAR, G., HODGES, T.M., CHAN, p., KYRIAKIDES, T.R. Bulk metallic glasses for biomedical applications. *Jom* [online]. 2009. Vol. 61, No. 9, p. 21–29. Dostupné z: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-70350484297&partnerID=40&md5=0f64582a60216facba6000625477cb85>>.
- [23] KOPROWSKI, R. Book review of “The Biomedical Engineering Handbook” fourth edition, edited by Joseph D. Bronzino, Donald R. Peterson. *BioMedical Engineering Online* . 2016.
- [24] UHTHOFF, H.K., POITRAS, P., BACKMAN, D.S. Internal plate fixation of fractures: short history and recent developments. *Journal of Orthopaedic Science*. 2006. Vol. 11, p.126.
- [25] DAVIS, J. Handbook of Materials for Medical Devices. *ASM International* [online]. 2003. p. 205–216. Dostupné z: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:handbook+of+materials+for+medical+devices#0%5Cnhttp://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Handbook+of+materials+for+medical+devices%230%5Cnhttps://app.knovel.com/web/toc.v/ci>>.
- [26] THIELE, T., KAFTAN, H., HOSEMAN, W., GREINACHER, A. Hemostatic management of patients undergoing ear-nose-throat surgery. *GMS Curr Top Otorhinolaryngol Head Neck Surg* . 2015. Vol. 14, p. Doc07.
- [27] GIRARD, J., BRUNETTO, P.S., BRAISSANT, O., RAJACIC, Z., KHANNA, N., et al. Development of a polystyrene sulfonate/silver nanocomposite with self-healing properties for biomaterial applications. *Comptes Rendus Chimie* . 2013. Vol. 16, No. 6,

- p. 550–556.
- [28] MANTE, F.K., CHERN-LIN, J.H., MANTE, M.O., GREENER, E.H. The effect of noble metals on the mechanical properties of dispersed phase dental amalgam. *Journal of oral rehabilitation* [online]. 1998. Vol. 25, No. 4, p. 279–84. Dostupné z: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9610855>>.
- [29] US EPA US Environmental Protection Agency. *US Environmental Protection Agency* . 2012. Vol. 1, p. 1–15.
- [30] ACCIARI, H.A., GUASTALDI, A.C., BRETT, C.M.A. Corrosion of dental amalgams: Electrochemical study of Ag-Hg, Ag-Sn and Sn-Hg phases. *Electrochimica Acta* . 2001. Vol. 46, No. 24–25, p. 3887–3893.
- [31] CISZEWSKI, A., BARANIAK, M., URBANEK-BRYCHCZYŃSKA, M. Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys. *Dental Materials* . 2007. Vol. 23, No. 10, p. 1256–1261.
- [32] BOBYN, J.D., STACKPOOL, G.J., HACKING, p.A., TANZER, M., KRYGIER, J.J. Characteristics of bone ingrowth and interface mechanics of a new porous tantalum biomaterial. *The Journal of Bone and Joint Surgery* [online]. 1999. Vol. 81, No. 5, p. 907–914. Dostupné z: <<http://www.bjj.boneandjoint.org.uk/cgi/doi/10.1302/0301-620X.81B5.9283>>.
- [33] SEVILLA, P., APARICIO, C., PLANELL, J.A., GIL, F.J. Comparison of the mechanical properties between tantalum and nickel-titanium foams implant materials for bone ingrowth applications. *Journal of Alloys and Compounds* . 2007. Vol. 439, No. 1–2, p. 67–73.
- [34] CHOUDHURI, G., JAGANNATH, KIRAN KUMAR, M., KAIN, V., SRIVASTAVA, D., et al. Influence of Fe content on corrosion and hydrogen pick up behavior of Zr-2.5Nb pressure tube material. *Journal of Nuclear Materials* . 2013. Vol. 441, No. 1–3, p. 178–189.
- [35] HOLLSTEIN, F., KITTA, D., LOUDA, P., PACAL, F., MEINHARDT, J. Investigation of low-reflective ZrCN-PVD-arc coatings for application on medical tools for minimally invasive surgery. *Surface and Coatings Technology* . 2001. Vol. 142–144, p. 1063–1068.
- [36] WITTE, F., ELIEZER, A. Biodegradable metals. *Degradation of Implant Materials* . 2012. p. 93–109. ISBN 9781461439424.

-
- [37] LI, H., ZHENG, Y., QIN, L. Progress of biodegradable metals. *Progress in Natural Science: Materials International* 2014. Vol. 24, No. 5, p. 414.
- [38] HENDERSON, p.E., VERDELIS, K., MAITI, p., PAL, p., CHUNG, W.L., et al. Magnesium alloys as a biomaterial for degradable craniofacial screws. *Acta Biomaterialia* . 2014. Vol. 10, No. 5, p. 2323–2332.
- [39] STAIGER, M.P., PIETAK, A.M., HUADMAI, J., DIAS, G. Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials. *Biomaterials*. 2006. Vol. 29, p. 1728-1734
- [40] JIRI, K., VOJTECH, D. STRUCTURE, MECHANICAL AND CORROSION PROPERTIES OF MAGNESIUM ALLOYS FOR MEDICAL APPLICATIONS. *Acta Metallurgica Slovaca* [online]. 2013. Vol. 3, No. 2, p. 82–89. Dostupné z: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:No+Title#0>>.
- [41] VOJTĚCH, D., KUBÁSEK, J., ČAPEK, J., POSPÍŠILOVÁ, I. Comparative mechanical and corrosion studies on magnesium, zinc and iron alloys as biodegradable metals. *Materiali Tehnologije* . 2015. Vol. 49, No. 6, p. 877–882.
- [42] EDDY JAI POINERN, G., BRUNDAVANAM, p., FAWCETT, D. Biomedical Magnesium Alloys: A Review of Material Properties, Surface Modifications and Potential as a Biodegradable Orthopaedic Implant. *American Journal of Biomedical Engineering* [online]. 2013. Vol. 2, No. 6, p. 218–240. Dostupné z: <<http://article.sapub.org/10.5923.j.ajbe.20120206.02.html>>.
- [43] JANTZEN, C., JØRGENSEN, H.L., DUUS, B.R., SPORRING, p.L., LAURITZEN, J.B. Chromium and cobalt ion concentrations in blood and serum following various types of metal-on-metal hip arthroplasties. *Acta orthopaedica*. 2013. Vol. 84, p. 229-236.
- [44] SANSONE, V., PAGANI, D., MELATO, M. The effects on bone cells of metal ions released from orthopaedic implants. A review. *Clinical cases mineral and bone metabolism : the official journal of the Italian Society of Osteoporosis, Mineral Metabolism, and Skeletal Diseases* [online]. 2013. Vol. 10, No. 1, p. 34–40. Dostupné z: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23858309%5Cnhttp://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC3710008>>.
- [45] KILNER, T., PILLIAR, R.M., WEATHERLY, G.C., ALLIBERT, C. Phase identification and incipient melting a cast Co-Cr surgical implant alloy. *Journal of Biomedical Materials Research* . 1982. Vol. 16, No. 1, p. 63–79.

-
- [46] MAS-AYU, H., IZMAN, p., ABDUL-KADIR, M.R., DAUD, R., SHAH, A., et al. Influence of Carbon Concentrations Reducing Co and Cr Ions Release Cobalt Based Implant: A Preliminary Report. *Advanced Materials Research* [online]. 2013. Vol. 845, p. 462–466. Dostupné z: <<http://www.scientific.net/AMR.845.462>>.
- [47] DAVIS, J.R. *Nickel, Cobalt, and Their Alloys* [online]. 2000. 7-13 p. ISBN 978-0-87170-685-0.
- [48] JAKOBSEN, p.S., LARSEN, A., STOLTENBERG, M., BRUUN, J.M., SOBALLE, K. Effects of as-cast and wrought cobalt-chrome-molybdenum and titanium-aluminium-vanadium alloys on cytokine gene expression and protein secretion J774A.1 macrophages. *European Cells and Materials* . 2007. Vol. 14, p. 45–54.
- [49] EVANS, E.J., THOMAS, I.T. The vitro toxicity of cobalt-chrome-molybdenum alloy and its constituent metals. *Biomaterials* . 1986. Vol. 7, No. 1, p. 25–29.
- [50] MIYAZAKI, p., ISHIDA, A. Martensitic transformation and shape memory behavior sputter-deposited TiNi-base thin films. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 1999. Vol. 273–275, p. 106–133. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509399002920>>.
- [51] BERGMANS, L., CLEYNENBREUGEL, J. VAN, WEVERS, M., LAMBRECHTS, P. Mechanical root canal preparation with NiTi rotary instruments: Rationale, performance and safety. Status Report for the American Journal of Dentistry. *American Journal of Dentistry* . 2001. Vol. 14, No. 5, p. 324–333.
- [52] STOECKEL, D., PELTON, A., DUERIG, T. Self-expanding Nitinol stents: Material and design considerations. *European Radiology* . 2004. Vol. 14, No. 2, p. 292–301.
- [53] PUERTOLAS, p., PEREZ-GARCIA, J.M., GRACIA, L., CEGONINO, J., IBARZ, E., et al. Design of splints based on the NiTi alloy for the correction of joint deformities the fingers. *BioMedical Engineering OnLine* . 2010. p. 49.
- [54] FU, C.H., SEALY, M.P., GUO, Y.B., WEI, X.T. Austenite-martensite phase transformation of biomedical Nitinol by ball burnishing. *Journal of Materials Processing Technology* . 2014. Vol. 214, No. 12, p. 3122–3130.
- [55] SCHROEDER, V. Evolution of the passive film on mechanically damaged Nitinol. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* . 2009. Vol. 90, No. 1, p. 1–17.
- [56] MIRJALILI, M., MOMENI, M., EBRAHIMI, N., MOAYED, M.H. Comparative study

- on corrosion behaviour of Nitinol and stainless steel orthodontic wires simulated saliva solution presence of fluoride ions. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2013. Vol. 33, No. 4, p. 2084–2093. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2013.01.026>>.
- [57] LO, K.H., SHEK, C.H., LAI, J.K.L. Recent developments stainless steels. *Materials Science and Engineering R: Reports* . 2009. Vol. 65, p. 39–104.
- [58] MA, T., WAN, P., CUI, Y., ZHANG, G., LI, J., et al. Cytocompatibility of High Nitrogen Nickel-Free Stainless Steel for Orthopedic Implants. *Journal of Materials Science and Technology* . 2012. Vol. 28, No. 7, p. 647–653.
- [59] YANG, K., REN, Y. Nickel-free austenitic stainless steels for medical applications. *Science and Technology of Advanced Materials* [online]. 2010. Vol. 11, No. 1, p. 14105. Dostupné z: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1088/1468-6996/11/1/014105>>.
- [60] ASTM STANDARD B348 Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy. *ASTM Book of Standards* . 2013. Vol. 3, p. 1–9.
- [61] WOLFE, L.A., HOBKIRK, J.A. Bone Response to a Matched Modulus Endosseous Implant Material. *International Journal of Oral & Maxillofacial Implants* [online]. 1989. Vol. 4, No. 4, p. 114–131. Dostupné z: <<http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=ddh&AN=37793402&site=ehost-live%5Cnhttp://content.ebscohost.com/ContentServer.asp?T=P&P=AN&K=37793402&S=R&D=ddh&EbscoContent=dGJyMNHX8kSep7A4wtvhOLCmr02eprRSr6u4SrOWxWXS&ContentCustomer=dGJyMPGusFCuqrB>>.
- [62] PARK, J., LAKES, R.S. *Biomaterials: An introduction*: Third edition. 2007. 1-561 p. ISBN 9780387378794.
- [63] TITANIUM Grade 1. [online]. [cit. 2018-01-11]. Dostupné z: <https://www.ife.no/en/ife/departments/materials_and_corrosion_tech/files/facts-and-figures-for-commonly-used-titanium-alloys>.
- [64] ALIOFKHAZRAEI, M. *Handbook of Mechanical Nanostructuring*. 2015. 1-750 p. ISBN 9783527674947.
- [65] XIRONG, Y., XICHENG, Z., WENJIE, F. Deformed Microstructures and Mechanical Properties of CP-Ti Processed by Multi-Pass ECAP at Room Temperature. *Rare Metal*

-
- Materials and Engineering* [online]. 2009. Vol. 38, No. 6, p. 955–957. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1875537210600392>>.
- [66] KVÍČALA, M., ŠTAMBORSKÁ, M., DRÁPALA, J. Development of Titanium Based Biocompatible Materials with Controlled Porosity. *Applied Mechanics and Materials* [online]. 2015. Vol. 736, No. January, p. 64–68. Dostupné z: <<http://www.scientific.net/AMM.736.64>>.
- [67] NOVÁK, P., SITA, L., KNAISLOVÁ, A., VOJTECH, D. Powder metallurgy preparation of porous titanium for medical implants. *METAL 2013 - 22nd International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings* . 2013. p. 1301–1306.
- [68] MENDES FILHO, A.A., ROVERE, C.A., KURI, p.E., SORDI, V.L., FERRANTE, M. A general study of commercially pure Ti subjected to severe plastic deformation: Microstructure, strength and corrosion resistance. *Revista Materia* . 2010. Vol. 15, No. 2, p. 286–292.
- [69] SCHOEN, F.J. Implants, Devices, and Biomaterials: Special Considerations. *Biomaterials Science: An Introduction to Materials: Third Edition* . 2013. p. 1337–1338. ISBN 9780123746269.
- [70] BERGSTRÖM, J.S., KURTZ, p.M., RIMNAC, C.M., EDIDIN, A.A. Constitutive modeling of ultra-high molecular weight polyethylene under large-deformation and cyclic loading conditions. *Biomaterials* . 2002. Vol. 23, No. 11, p. 2329–2343.
- [71] AFFATATO, p. *Wear of orthopaedic implants and artificial joints*. 2012. 1-431 p. ISBN 9780857091284.
- [72] RAI, M., RIBEIRO, C., MATTOSO, L., DURAN, N. *Nanotechnologies food and agriculture*. 2015. 1-347 p. ISBN 9783319140247.
- [73] STIFFLER, K.S. Internal fracture fixation. *Clinical Techniques in Small Animal Practice* 2004. Vol. 19, p. 105-113.
- [74] BRUNNER, H., SIMPSON, J.P. Fatigue fracture of bone plates. *Injury* . 1980. Vol. 11, No. 3, p. 203–207.
- [75] BRONZINO, E.J.D., PARK, J.B., KIM, Y.K. Park, J. B. “Biomaterials.” *Biomedical Engineering* . 2000.
- [76] FILIP, P. *Progresivní varianty biomateriálů*. Ostrava: VŠB OSTRAVA, TUO, 1995. 16

- p. ISBN 80-7078-273-0.
- [77] WONG, J.Y., BRONZINO, J.D., PETERSON, D.R. *Biomaterials Principles and practices*. 2012. 281\270 p. ISBN 9781439874196.
- [78] DUMBLETON, J., BLACK, J. *An introduction to orthopaedic materials*. [s.l.]: Charles C. Thomas, 1975. 257 p. ISBN 9780398033682.
- [79] UNGETHÜM, M., WINKLER-GNIEWEK, W. *Metallische Werkstoffe der Orthopädie und Unfallchirurgie* [online]. [s.l.]: Thieme, 1984. ISBN 9783136560013.
- [80] STEINEMANN, p. Metallurgie der Knochen- und Gelenkimplantate. *Langenbecks Archiv für Chirurgie* . 1979. Vol. 349, No. 1, p. 307–310.
- [81] WITTE, F. The history of biodegradable magnesium implants. *Acta Biomaterialia*. 2015. Vol. 23, p. 28-40
- [82] KIRKLAND, N.T., BIRBILIS, N., STAIGER, M.P. Assessing the corrosion of biodegradable magnesium implants: a critical review of current methodologies and their limitations. *Acta Biomaterialia*. 2012. Vol.8, p. 925-936.
- [83] ČÍHAL, V. *Korozivzorné oceli a slitiny*. Praha: Akademia Praha, 1999. ISBN 80-200-0671-0.
- [84] VŠCHT PRAHA Mezikrystalová koroze. [online]. [cit. 2018-01-16]. Dostupné z: <[http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Mezikrystalová koroze I \(Strauss\).pdf?redirected](http://ukmki.vscht.cz/files/uzel/0016736/Mezikrystalová_koroze_I_(Strauss).pdf?redirected)>.
- [85] LASEK, S., BLAHETOVA, M., CIHAL, V. Corrosion of stabilized steels welds in oxidazing enviroments. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2004.
- [86] SRIDHAR, T.M., RAJESWARI, p. Biomaterials Corrosion. *Corrosion Reviews* . 2009. Vol. 27, No. Supplement, p. 287–332.
- [87] FRANKEL, G.S. Pitting Corrosion of Metals. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 1998. Vol. 145, No. 6, p. 2186. Dostupné z: <<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1838615>>.
- [88] LI, H.B., JIAO, W.C., FENG, H., JIANG, Z.H., REN, C.D. Influence of austenitizing temperature on the microstructure and corrosion resistance of 55Cr18Mo1VN high-nitrogen plastic mould steel. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* . 2016. Vol. 29, No. 12, p. 1148–1160.

-
- [89] POPOV, B.N. *Pitting and Crevice Corrosion* [online]. 2015. 289-325 p. ISBN 9781615835331 1615835334 9781575901855 1575901854.
- [90] BLACK, J Corrosion and Degradation. *Orthopaedic Biomaterials Research and Practice* . New York: Churchill Livingstone, 1988. p. 235–266.
- [91] GILBERT, T., BUCKLEY, C., JACOBS, J. T.L. Gilbert, C.A. Buckley, J.J. Jacobs, J. Biomed. Mater. Res., 27 (1993) 1533-1544. *Journal of Biomedical Materials Research* . 1993. Vol. 27, p. 1533–1544.
- [92] PRUITT, L.A., CHAKRAVARTULA, A.M. *Mechanics of biomaterials: Fundamental principles for implant design*. 2011. 1-681 p. ISBN 9780511977923.
- [93] Forms Of Corrosion. [online]. [cit. 2018-01-18]. Dostupné z: <<https://www.slideshare.net/ferryhero/forms-of-corrosion-by-ferry-p-razi-26906996>>.
- [94] WEI, Q., BECHERER, T., ANGIOLETTI-UBERTI, p., DZUBIELLA, J., WISCHKE, C., et al. 2014.
- [95] KIRCHHOF, K., HRISTOVA, K., KRASTEVA, N., ALTANKOV, G., GROTH, T. Multilayer coatings on biomaterials for control of MG-63 osteoblast adhesion and growth. *Journal of Materials Science: Materials Medicine* . 2009. Vol. 20, No. 4, p. 897–907.
- [96] BRUNETTE, D., TENGVALL, P., TEXTOR, M., THOMSEN, P. Mechanical, Thermal, Chemical and Electrochemical Surface Treatment of Titanium. *Titanium medicine* . New York: Springer, 2001. ISBN 978-3-642-63119-1.
- [97] ARIFVIANO, B., SUYITNO, MAHARDIKA, M. Surface modification of titanium using steel slag ball and shot blasting treatment for biomedical implant applications. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* . 2013. Vol. 20, No. 8, p. 788–795.
- [98] LIU, X., CHU, P.K., DING, C. Mechanism of apatite formation on wollastonite coatings in simulated body fluids. *Biomaterials*. 2004. Vol. 25, p. 1755-1761.
- [99] RAUTRAY, T.R., NARAYANAN, R., KIM, K.H. Ion implantation of titanium based biomaterials. *Progress Materials Science* [online]. 2011. Vol. 56, No. 8, p. 1137–1177. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.002>>.
- [100] MAY, R.K., EVANS, M.J., ZHONG, p., WARR, I., GLADDEN, L.F., et al. Terahertz in-line sensor for direct coating thickness measurement of individual tablets during film

- coating real-time. *Journal of Pharmaceutical Sciences* . 2011. Vol. 100, No. 4, p. 1535–1544.
- [101] MELE, E., HEREDIA-GUERRERO, J.A., BAYER, I.S., CIOFANI, G., GENCHI, G.G., et al. Zwitterionic Nanofibers of Super-Glue for Transparent and Biocompatible Multi-Purpose Coatings. *Scientific Reports* [online]. 2015. Vol. 5, No. June, p. 1–13. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep14019>>.
- [102] LACKNER, J.M., WALDHAUSER, W. Inorganic PVD and CVD coatings medicine - A review of protein and cell adhesion on coated surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology* . 2010. Vol. 24, No. 5, p. 925–961.
- [103] GARCIA, E., MESQUITA-GUIMARÃES, J., MIRANZO, P., OSENDI, M.I. Porous mullite and mullite-ZrO₂ granules for thermal spraying applications. *Surface and Coatings Technology* . 2011. Vol. 205, No. 17–18, p. 4304–4311.
- [104] CHAGNON, P., FAUCHAIS, P. Thermal Spraying of Ceramics. *Ceramics International*. 1984. Vol. 10, p. 19.
- [105] OLIVEIRA, M. V, PEREIRA, L.C. Porous Structure Characterization Titanium Coatings for Surgical Implants. *Material Research* . 2002. Vol. 5, No. 3, p. 269–273.
- [106] LI, J., LIU, X. 5 – Chemical surface modification of metallic biomaterials. *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials* . 2015.
- [107] KIM, B.-S., KIM, J.S., PARK, Y.M., CHOI, B.-Y., LEE, J. Mg ion implantation on SLA-treated titanium surface and its effects on the behavior of mesenchymal stem cell. *Materials Science and Engineering: C* [online]. 2013. Vol. 33, No. 3, p. 1554–1560. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0928493112006303>>.
- [108] KIM, K.H., NARAYANAN, R., RAUTRAY, T.R. *Surface modification of titanium for biomaterial applications* [online]. 2013. 1-352 p. ISBN 9781608765393 (ISBN).
- [109] MANI, G. *Surface properties and characterization of metallic biomaterials* [online]. [s.l.]: Elsevier Ltd, 2015. 61-77 p. ISBN 9781782423164.
- [110] KULKARNI, M., MAZARE, A., SCHMUKI, P., IGLIČ, A. Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications. *Nanomedicine* . 2014. p. 111–136. ISBN 1530-6984.
- [111] LI, L.H., KONG, Y.M., KIM, H.W., KIM, Y.W., KIM, H.E., et al. Improved biological

- performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation. *Biomaterials* . 2004. Vol. 25, No. 14, p. 2867–2875.
- [112] JONGE, L.T. DE, BEUCKEN J.J., LEEUWENBURGH, p.C.G., WOLKE, J.G.C., JANSEN, J.A. In vitro responses to electrosprayed alkaline phosphatase/calcium phosphate composite coatings. *Acta Biomaterialia*. 2008. Vol. 5, p. 2773-2782
- [113] CHOUDHURY, P., AGRAWAL, D.C. Sol–gel derived hydroxyapatite coatings on titanium substrates. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2011. Vol. 206, No. 2–3, p. 360–365. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897211007158>>.
- [114] HANSSON, S. Surface roughness parameters as predictors of anchorage strength in bone: a critical analysis. *Journal of Biomechanics*. 2000. Vol. 33, p. 1297-1303.
- [115] LI, X., BHUSHAN, B. A Review of Nanoindentation Continuous Stiffness Measurement Technique and Its Applications. *Materials Characterization*. 2002. Vol. 48, p. 11-36
- [116] ZHANG, p., WANG, Y.S., ZENG, X.T., KHOR, K.A., WENG, W., et al. Evaluation of adhesion strength and toughness of fluoridated hydroxyapatite coatings. *Thin Solid Films* . 2008. Vol. 516, No. 16, p. 5162–5167.
- [117] ASTM D4541-09: Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion. *ASTM International* . 2014. p. 1–16.
- [118] MENG, H.-W., CHIEN, E.Y., CHIEN, H.-H. Dental implant bioactive surface modifications and their effects on osseointegration: a review. *Biomarker Research* [online]. 2016. Vol. 4, No. 1, p. 24. Dostupné z: <<http://biomarkerres.biomedcentral.com/articles/10.1186/s40364-016-0078-z>>.
- [119] INTERNATIONAL, A. G 61 – 86:Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys1. *ASTM International* . 2006. Vol. 86, No. Reapproved 2003, p. 1–5.
- [120] ASTM ASTM F2129 - 15 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices. *Astm* . 2015. No. May, p. 2129.
- [121] ASTM ASTM G15: Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing. *ASTM standards* [online]. 2006. No. STD-55382, p. 5. Dostupné z:

- <<http://www.intechopen.com/books/pittingcorrosion/corrosive-effects-of-chlorides-on-metals>>.
- [122] POORQASEMI, E., ABOOTALEBI, O., PEIKARI, M., HAQDAR, F. Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method HCl solutions. *Corrosion Science* [online]. 2009. Vol. 51, No. 5, p. 1043–1054. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2009.03.001>>.
- [123] SCULLY, J.R., BUDIANSKY, N.D., TIWARY, Y., MIKHAILOV, A.S., HUDSON, J.L. An alternate explanation for the abrupt current increase at the pitting potential. *Corrosion Science*, Vol. 50, p. 316–324. doi:10.1016/j.corsci.2007.08.002.
- [124] BABOIAN, R., HAYNES, G.S. Cyclic Polarization Measurements—Experimental Procedure and Evaluation of Test Data. *Electrochemical Corrosion Testing*. 1981. p. 274–282.
- [125] IANNUZZI MARIANO www.aboutcorrosion.com. *How to determine pitting and repassivation potentials* [online]. 2014. Dostupné z: <<https://www.aboutcorrosion.com/2014/04/13/howto-determine-pitting-and-repassivation-potentials/>>.
- [126] SRIDHAR, N., BROSSIA, C.S., DUNN, D.S., ANDERKO, A. Predicting localized corrosion seawater. *Corrosion* . 2004. Vol. 60, No. 10, p. 915–936.
- [127] CORBETT, R. a Laboratory corrosion testing of medical implants. *Medical Device Materials - Proceedings of the Materials and Processes for Medical Devices Conference 2003* [online]. 2003. p. 166–171. Dostupné z: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-2642551601&partnerID=40&md5=ca2722ed90dca27610d81f62094ebdb9>>.
- [128] MANIVASAGAM, G., DHINASEKARAN, D., RAJAMANICKAM, A. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review. *Recent Patents on Corrosion Science*. 2010. Vol. 2, No. 1, p. 40–54.
- [129] MOHANTY, M., BABY, p., MENON, K. V. Spinal fixation device: A 6-year postimplantation study. *Journal of Biomaterials Applications* . 2003. Vol. 18, No. 2, p. 109–121.
- [130] PAN, J., THIERRY, D., LEYGRAF, C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application. *Electrochimica Acta*

- [online]. 1996. Vol. 41, No. 7–8, p. 1143–1153. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0013468695004653>.
- [131] Stanovení kinetických parametrů pomocí metody elektrochemické impedanční spektroskopie. [online]. [cit. 2018-01-31]. Dostupné z: https://vscht.cz/kat/download/lab_eis.pdf.
- [132] bffe2662-db37-403e-9f29-d45ff7cb1876image7.jpeg (JPEG obrázek, 465 × 400 bodů). [online]. [cit. 2018-02-01]. Dostupné z: <http://userscontent2.emaze.com/images/41dcf352-6fd6-44cc-bb23-bf52d5716e6f/bffe2662-db37-403e-9f29-d45ff7cb1876image7.jpeg>.
- [133] ZIA, A.I., MUKHOPADHYAY, p.C., YU, P.L., AL-BAHADLY, I.H., YUDHANA, A., et al. Ovarian Hormone Estrone Glucuronide (E1G) quantification-impedimetric electrochemical spectroscopy approach. *Proceedings of the International Conference on Sensing Technology, ICST*. 2013. p. 22–27.
- [134] ASTM STANDART G 106 Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements. *Astm*. 1999. Vol. 3, No. Reapproved, p. 1–11.
- [135] YU, C., WANG, P., GAO, X., WANG, H. A Novel mathematical method for equivalent circuit modeling determination for electrochemical impedance spectroscopy to study corrosion behavior of corrosion resistant steel. *International Journal of Electrochemical Science*. 2015. Vol. 10, No. 1, p. 538–551.
- [136] KVÍTEK, L., PANÁČEK, A. Základy koloidní chemie. . 2007. p. 52.
- [137] DAVIS, p.S. An introduction to tissue–biomaterial interactions. *Journal of Controlled Release* [online]. 2003. Vol. 93, No. 1, p. 85. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168365903003316>.
- [138] KASEMO, B., LAUSMAA, J. Surface properties and processes of the biomaterial-tissue interface. *Materials Science and Engineering C*. 1994. Vol. 1, No. 3, p. 115–119.
- [139] PLANELL, J.A., NAVARRO, M., ALTANKOV, G., APARICIO, C., ENGEL, E., et al. *Materials surface effects on biological interactions*. 2010. ISBN 9789048187881.
- [140] TYRKIEL, E.F., DEARNLEY, P. *A Guide to Surface Engineering Terminology* [online]. London: Institute of Materials, 1995. 172 p. ISBN 9780901716644.

-
- [141] MEIRON, T.S., MARMUR, A., SAGUY, I.S. Contact angle measurement on rough surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* . 2004. Vol. 274, No. 2, p. 637–644.
- [142] WEI, J., IGARASHI, T., OKUMORI, N., IGARASHI, T., MAETANI, T., et al. Influence of surface wettability on competitive protein adsorption and initial attachment of osteoblasts. *Biomedical Materials* . 2009. Vol. 4, No. 4.
- [143] NEBE, J.G.B., LUETHEN, F., LANGE, R., BECK, U. Effect of Q-switched laser surface texturing of titanium on osteoblast cell response. *Physics Procedia*. 2007. Vol. 56, p. 1126-1235.
- [144] ASTM D7334 [online].2008. Dostupné z: <www.astm.org>.
- [145] TRUMBO, T.A., SCHULTZ, E., BORLAND, M.G., PUGH, M.E. Applied spectrophotometry: Analysis of a biochemical mixture. *Biochemistry and Molecular Biology Education* . 2013. Vol. 41, No. 4, p. 242–250.
- [146] Surgical manual ASTRA TECH Implant System EV. .
- [147] GALANDÁKOVÁ, A., ULRYCHOVÁ, J. Standardní operační postup zkoušení cytotoxicity vitro. . Olomouc, 2014. p. 6.
- [148] OH, I.H., NOMURA, N., MASAHASHI, N., HANADA, p. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Scripta Materialia* . 2003. Vol. 49, No. 12, p. 1197–1202.
- [149] BARBAS, A., BONNET, A.-S., LIPINSKI, P., PESCI, R., DUBOIS, G. Development and mechanical characterization of porous titanium bone substitutes. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* [online]. 2012. Vol. 9, p. 34–44. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1751616112000288>>.
- [150] LOPEZ-HEREDIA, M.A., GOYENVALLE, E., AGUADO, E., PILET, P., LEROUX, C., et al. Bone growth rapid prototyped porous titanium implants. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* . 2008. Vol. 85, No. 3, p. 664–673.
- [151] ZHANG, X.G. Galvanic Corrosion. *Uhlig's Corrosion Handbook: Third Edition* . 2011. p. 123–143. ISBN 9780470080320.
- [152] BOERE, G. Influence of fluoride on titanium an acidic environment measured by polarization resistance technique. *Journal of Applied Biomaterials* [online]. 1995. Vol. 6, No. 4, p. 283–288. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1002/jab.770060409>>.

-
- [153] SUGIMOTO, K. 1 Corrosion Protection Function and Breakdown Mechanism of Passive Films. . p. 1–18.
- [154] ERINOSHO, M.F., AKINLABI, E.T., PITYANA, p. Microstructure and Corrosion Behaviour of Laser Metal Deposited Ti6Al4V/Cu Composites 3.5% Sea Water. *Materials Today: Proceedings* . 2015. p. 1166–1174.
- [155] PEREDA, M.D., KANG, K.W., BONETTO, R., LLORENTE, C., BILMES, P., et al. Impact of Surface Treatment on the Corrosion Resistance of ASTM F138-F139 Stainless Steel for Biomedical Applications. *Procedia Materials Science* [online]. 2012. Vol. 1, p. 446–453. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2211812812000612>>.
- [156] RUTALA, W., WEBER, D. Guideline for disinfection and sterilization healthcare facilities. *Centre for Disease Control and Protection (CDC)* . 2008. p. 158.
- [157] ASTM Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts 1. *Annual Book of ASTM Standards* . 2010. p. 1–7.
- [158] SATO, N., → M.M. Basics of Corrosion Chemistry The basic process of metallic corrosion aqueous solution consists of the anodic dissolution of metals and the cathodic reduction of oxidants present the solution. [online]. [cit. 2018-02-19]. Dostupné z: <https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527329307_c01.pdf>.
- [159] FREDRIKSSON, W., PETRINI, D., EDSTRÖM, K., BJÖREFORS, F., NYHOLM, L. Corrosion resistances and passivation of powder metallurgical and conventionally cast 316L and 2205 stainless steels. *Corrosion Science* . 2013. Vol. 67, p. 268–280.
- [160] DAS, D., BANG, S., ZHANG, S., NOH, I. Bioactive Molecules Release and Cellular Responses of Alginate-Tricalcium Phosphate Particles Hybrid Gel. *Nanomaterials*. 2017. Vol. 14, p. 389. doi: 10.3390/nano7110389.
- [161] WEN, C. Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials. *Surface Coating and Modification of Metallic Biomaterials* . 2015. Vol. 1, No. c, p. 1–431.
- [162] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS ASTM A240: Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate , Sheet , and Strip for Pressure Vessels and for General Applications. *ASTM International* . 2004. Vol. I, p. 12.
- [163] CHEN, p., LI, Y., CHENG, Y.F. Nanopatterning of steel by one-step anodization for anti-

- adhesion of bacteria. *Scientific Reports* . 2017. Vol. 7, No. 1.
- [164] KONDO, T., NAGAO, p., HIRANO, p., YANAGISHITA, T., NGUYEN, N.T., et al. Fabrication of ideally ordered anodic porous TiO₂ by anodization of pretextured two-layered metals. *Electrochemistry Communications* [online]. 2016. Vol. 72, p. 100–103. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2016.09.008>>.
- [165] MONTAZERI, N., JAHANDIDEH, R., BIAZAR, E. Synthesis of fluorapatite-hydroxyapatite nanoparticles and toxicity investigations. *International journal of nanomedicine* . 2011. Vol. 6, p. 197–201.
- [166] NARAYANAN, R., KWON, T.Y., KIM, K.H. Direct nanocrystalline hydroxyapatite formation on titanium from ultrasonated electrochemical bath at physiological pH. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2008. Vol. 28, No. 8, p. 1265–1270. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2007.11.009>>.
- [167] JAVIDI, M., JAVADPOUR, p., BAHROLOLOOM, M.E., MA, J. Electrophoretic deposition of natural hydroxyapatite on medical grade 316L stainless steel. *Materials Science and Engineering C* . 2008. Vol. 28, No. 8, p. 1509–1515.
- [168] MACDONALD, J. Impedance spectroscopy: Models, data fitting, and analysis. *Solid State Ionics* [online]. 2005. Vol. 176, No. 25–28, p. 1961–1969. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273805001992>>.
- [169] JANKOVIĆ, A., ERAKOVIĆ, p., DINDUNE, A., VELJOVIĆ, D., STEVANOVIĆ, T., et al. Electrochemical impedance spectroscopy of a silver-doped hydroxyapatite coating simulated body fluid used as a corrosive agent. *Journal of the Serbian Chemical Society* . 2012. Vol. 77, No. 11, p. 1609–1623.
- [170] JORCIN, J.-B., ORAZEM, M.E., PÉBÈRE, N., TRIBOLLET, B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* [online]. 2006. Vol. 51, No. 8–9, p. 1473–1479. Dostupné z: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468605008285>>.
- [171] WYSOCKA, J., KRAKOWIAK, p., RYL, J., DAROWICKI, K. Investigation of the electrochemical behaviour of AA1050 aluminium alloy aqueous alkaline solutions using Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* [online]. 2016. Vol. 778, p. 126–136. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.08.028>>.

- [172] MIRZAEI, M., VAEZI, M., PALIZDAR, Y. Synthesis and characterization of silver doped hydroxyapatite nanocomposite coatings and evaluation of their antibacterial and corrosion resistance properties simulated body fluid. *Materials Science and Engineering C* [online]. 2016. Vol. 69, p. 675–684. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.057>>.
- [173] GUO, Y., HU, J., LI, J., JIANG, L., LIU, T., et al. Effect of annealing temperature on the mechanical and corrosion behavior of a newly developed novel lean duplex stainless steel. *Materials*. 2014. Vol. 6, No. 9, p. 6604–6619.
- [174] MANIVASAGAM, G., DHINASEKARAN, D., RAJAMANICKAM, A. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review~!2009-12-22~!2010-01-20~!2010-05-25~! *Recent Patents on Corrosion Science* [online]. 2010. Vol. 2, No. 1, p. 40–54. Dostupné z: <<http://benthamscience.com/open/openaccess.php?rptcs/articles/V002/40RPTCS.htm>>.
- [175] KIM, J.J., YOUNG, Y.M. Study on the passive film of type 316 stainless steel. *International Journal of Electrochemical Science*. 2013. Vol. 8, No. 10, p. 11847–11859.
- [176] JI, H., MARQUIS, P.M. Effect of heat treatment on the microstructure of plasma-sprayed hydroxyapatite coating. *Biomaterials* [online]. 1993. Vol. 14, No. 1, p. 64–8. Dostupné z: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19087646>>.
- [177] CHEW, K.K., ZEIN, p.H.S., AHMAD, A.L., MCPHAIL, D.S., ABDULLAH, M.F. The electrochemical studies of the corrosion resistance behaviour of hydroxyapatite coatings on stainless steel fabricated by electrophoretic deposition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2013. Vol. 19, No. 4, p. 1123–1129. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2012.12.008>>.
- [178] HLINKA, J., LASEK, p., BRANZOVSKEY, J. Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy Used for Prediction of Nitinol Stent's Lifetime. *Key Engineering Materials* [online]. 2017. Vol. 741, p. 50–56. Dostupné z: <<http://www.scientific.net/KEM.741.50>>.
- [179] ASTM INTERNATIONAL F2063: Standard Specification for Wrought Nickel-Titanium Shape Memory Alloys for Medical Devices and Surgical Implants 1. *Annual Book of ASTM Standards*. 2012. p. 1–6.
- [180] JOSEPH, L.A., ISRAEL, O.K., EDET, E.J. Comparative Evaluation of Metal Ions

- Release from Titanium and Ti-6Al-7Nb into Bio-Fluids. *Dental research journal* . 2009. Vol. 6, No. 1, p. 7–11.
- [181] ZHU, L., TRÉPANIÉ, C., PELTON, a R., FINO, J. Oxidation of Nitinol and Its Effect on Corrosion Resistance. *ASM Materials & Processes for Medical Device Conference 2003* [online]. 2003. p. 1–7. Dostupné z: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download;jsessionid=0E2F52EE19D438E5784AA7763A42A0CB?doi=10.1.1.620.2892&rep=rep1&type=pdf>>.
- [182] PENTA, V., PIRVU, C., DEMETRESCU, I. Electrochemical impedance spectroscopy investigation on the clinical lifetime of protaper rotary file system. *BioMed Research International* . 2014. Vol. 2014.
- [183] BIKERMAN, J.J. XXXIX. Structure and capacity of electrical double layer. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* [online]. 1942. Vol. 33, No. 220, p. 384–397. Dostupné z: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786444208520813>>.
- [184] LI, K., HUANG, X., ZHAO, Z.S., LI, Y., FU, Y.Q. Electrochemical and corrosion behaviors of sputtered TiNi shape memory films. *Smart Materials and Structures* . 2016. Vol. 25, No. 3.
- [185] ROY, P., BERGER, p., SCHMUKI, P. 2011.
- [186] REGONINI, D., JAROENWORALUCK, A., STEVENS, R., BOWEN, C.R. Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO₂ nanotubes: phase composition and chemical composition. *Surface and Interface Analysis* [online]. 2010. Vol. 42, No. 3, p. 139–144. Dostupné z: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77449158435&partnerID=tZOtx3y1>>.
- [187] XIONG, J., WANG, X., LI, Y., HODGSON, P.D. Interfacial chemistry and adhesion between titanium dioxide nanotube layers and titanium substrates. *Journal of Physical Chemistry C* . 2011. Vol. 115, No. 11, p. 4768–4772.
- [188] MONETTA, T., ACQUESTA, A., CARANGELO, A., BELLUCCI, F. TiO₂ Nanotubes on Ti Dental Implant. Part 1: Formation and Aging Hank's Solution. *Metals* [online]. 2017. Vol. 7, No. 5, p. 167. Dostupné z: <<http://www.mdpi.com/2075-4701/7/5/167>>.
- [189] ASTM-E2546-07 Standard Practice for Instrumented Indentation Testing. *ASTM International E2546-07* . 2007. Vol. 1, p. 1–23.

-
- [190] XU, Y.N., LIU, M.N., WANG, M.C., OLOYEDE, A., BELL, J.M., et al. Nanoindentation study of the mechanical behavior of TiO₂ nanotube arrays. *Journal of Applied Physics* . 2015. Vol. 118, No. 14, p. 3–10.
- [191] SANTOS, L.S., OLIVEIRA, N.T.C., LEPIENSKI, C.M., MARINO, C.E.B., KUROMOTO, N.K. Elastic modulus evaluation of titania nanotubes obtained by anodic oxidation. *Revista Materia* . 2014. p. 33–39.
- [192] HLINKA, J., LASEK, p., FAISAL, N. Corrosion properties of anodized titanium. *Acta Metallurgica Slovaca* . 2017. Vol. 23, No. 3, p. 270–275.
- [193] SZEWCZENKO, J., WALKE, W., NOWINSKA, K., MARCINIAK, J. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy after diverse surface treatments. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* . 2010. Vol. 41, No. 5, p. 360–371.
- [194] ROSS, A.P., WEBSTER, T.J. Anodizing color coded anodized Ti6Al4V medical devices for increasing bone cell functions. *International Journal of Nanomedicine* . 2013. Vol. 8, p. 109–117.
- [195] GUAN, D., CAI, C., WANG, Y. Amorphous and crystalline TiO₂ nanotube arrays for enhanced Li-ion intercalation properties. *Journal of nanoscience and nanotechnology* . 2011. Vol. 11, No. APRIL 2011, p. 3641–3650.
- [196] DEEKE, A., SLEUTELS, T.H.J.A., HEIJNE, A. Ter, HAMELERS, H.V.M., BUISMAN, C.J.N. Influence of the thickness of the capacitive layer on the performance of bioanodes Microbial Fuel Cells. *Journal of Power Sources* . 2013. Vol. 243, p. 611–616.
- [197] OH, H.J., JANG, K.W., CHI, C.S. Impedance characteristics of oxide layers on aluminium. *Bulletin of the Korean Chemical Society* . 1999. Vol. 20, No. 11, p. 1340–1344.
- [198] STRIOLO, A. The mechanism of water diffusion narrow carbon nanotubes. *Nano Letters* . 2006. Vol. 6, No. 4, p. 633–639.
- [199] FENG, J., CHEN, P., ZHENG, D., ZHONG, W. Transport diffusion deformed carbon nanotubes. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* . 2018. Vol. 493, p. 155–161.
- [200] ROSENBLOOM, p.N., CORBETT, R.A. an Assessment of Astm F 2129 Electrochemical Testing of Small Medical Implants - Lessons Learned. *Corrosion Conference and Expo (CORROSION 2007)* . 2007. No. 1, p. 105–114.

- [201] SHIM, I.K., CHUNG, H.J., JUNG, M.R., NAM, p.Y., LEE, p.Y., et al. Biofunctional porous anodized titanium implants for enhanced bone regeneration. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A* . 2014. Vol. 102, No. 10, p. 3639–3648.
- [202] KIM, K., LEE, B.A., PIAO, X.H., CHUNG, H.J., KIM, Y.J. Surface characteristics and bioactivity of an anodized titanium surface. *Journal of Periodontal and Implant Science* . 2013. Vol. 43, No. 4, p. 198–205.
- [203] PARK, K.H., HEO, p.J., KOAK, J.Y., KIM, p.K., LEE, J.B., et al. Osseointegration of anodized titanium implants under different current voltages: A rabbit study. *Journal of Oral Rehabilitation* . 2007. Vol. 34, No. 7, p. 517–527.
- [204] TUPALA, J., KEMELL, M., HYVONEN, H., RITALA, M., LESKELA, M. Voltage-Dependent Properties of Titanium Dioxide Nanotubes Anodized Solutions Containing EDTA. *Journal of the Electrochemical Society* [online]. 2014. Vol. 161, No. 4, p. E61–E65. Dostupné z: <<http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.039404jes>>.
- [205] ZHAO, M., LI, J., LI, Y., WANG, J., ZUO, Y., et al. Gradient control of the adhesive force between Ti/TiO₂ nanotubular arrays fabricated by anodization. *Scientific Reports* . 2014. Vol. 4.
- [206] TANG, Z., HE, C., TIAN, H., DING, J., HSIAO, B.S., et al. Intracellular Nanoparticle Dynamics Affected by Cytoskeletal Integrity. *Soft Matter*. 2016. Vol, 13, p. 1873-1880. 10.1039/c6sm02464e
- [207] KULKARNI, M., MAZARE, A., SCHMUKI, P., IGLIC, A. Influence of anodization parameters on morphology of TiO₂ nanostructured surfaces. *Advanced Materials Letters* . 2016. Vol. 7, No. 1, p. 23–28.
- [208] PETKOV, V., HOLZHÜTER, G., TRÖGE, U., GERBER, T., HIMMEL, B. Atomic-scale structure of amorphous TiO₂ by electron, X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1998. Vol. 231, No. 1–2, p. 17–30. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309398004189>%0Ahttp://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309398004189>.
- [209] TONEJC, A.M., DJERDJ, I., TONEJC, A. An analysis of evolution of grain size-lattice parameters dependence nanocrystalline TiO₂anatase. *Materials Science and Engineering C* . 2002. Vol. 19, No. 1–2, p. 85–89.

-
- [210] DUNCAN, W.J., LEE, M.H., BAE, T.S., LEE, p.J., GAY, J., et al. Anodisation increases integration of unloaded titanium implants sheep mandible. *BioMed Research International* . 2015. Vol. 2015.
- [211] EL-GAMMAL, M.Y., EL-GAMMAL, N.Y., FADHIL, O.N., MARIA, O.M., OLA MARIA, C.M. Biological reactions to different dental implant surface treatments. *International Journal of Contemporary Dental and Medical Reviews* . 2016. Vol. 9.
- [212] ÖCHSNER, A., ALTENBACH, H. *Applications of Computational Tools Biosciences and Medical Engineering* [online]. [s.l.]: Springer International Publishing, 2015. ISBN 9783319194707.
- [213] VERA, M.L., ROSENBERGER, M.R., SCHVEZOV, C.E., ARES, A.E. Fabrication of TiO₂ crystalline coatings by combining Ti-6Al-4V anodic oxidation and heat treatments. *International Journal of Biomaterials* . 2015. Vol. 2015.
- [214] HOMEM, V., ALVES, A., SANTOS, L. Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes¹. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* . 2010. Vol. 90, No. 14, p. 1063–1084.
- [215] GRUMEZESCU, A.M., GESTA, M.C., HOLBAN, A.M., GRUMEZESCU, V., VASILE, B.S., et al. Biocompatible Fe₃O₄ increases the efficacy of amoxicillin delivery against gram-positive and gram-negative bacteria. *Molecules* . 2014. Vol. 19, No. 4, p. 5013–5027.
- [216] BENGTTSSON-PALME, J., LARSSON, D.G.J. Concentrations of antibiotics predicted to select for resistant bacteria: Proposed limits for environmental regulation. *Environment International* . 2016. Vol. 86, p. 140–149.
- [217] ANSEL, H.C., NORRED, W.P., ROTH, I.L. Antimicrobial activity of dimethyl sulfoxide against *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Bacillus megaterium*. *Journal of Pharmaceutical Sciences* . 1969. Vol. 58, No. 7, p. 836–839.
- [218] ISO 27447:2009 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics).
- [219] RUSSELL, F.M., BIRIBO, p.S.N., SELVARAJ, G., OPPEDISANO, F., WARREN, p., et al. As a bacterial culture medium, citrated sheep blood agar is a practical alternative to citrated human blood agar laboratories of developing countries. *Journal of Clinical Microbiology* . 2006. Vol. 44, No. 9, p. 3346–3351.
- [220] NING, C., WANG, X., LI, L., ZHU, Y., LI, M., et al. Concentration Ranges of

- Antibacterial Cations for Showing the Highest Antibacterial Efficacy but the Least Cytotoxicity against Mammalian Cells: Implications for a New Antibacterial Mechanism. *Chemical Research Toxicology* . 2015. Vol. 28, No. 9, p. 1815–1822.
- [221] KULIKOV, p.N., BAYAZITOVA, L.T., TYUPKINA, O.F., ZELENIKHIN, P.V., SALNIKOVA, M.M., et al. Evaluation of a method for the determination of antibacterial activity of chitosan. *Applied Biochemistry and Microbiology* . 2016. Vol. 52, No. 5.
- [222] SAKAI, T., Surfactant-free emulsions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 13, p 228-235. doi:10.1016/j.cocis.2007.11.013
- [223] ALYOUSSEF ALKRAD, J., SHUKLA, A., MRESTANI, Y., NEUBERT, R.H.H. Investigation W/O developed microemulsions with DMSO as a cosurfactant. *Pharmazie* . 2016. Vol. 71, No. 5, p. 258–262.
- [224] GAUL, E. Coloring titanium and related metals by electrochemical oxidation. *Journal of Chemical Education* [online]. 1993. Vol. 70, No. 3, p. 176. Dostupné z: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed070p176>>.
- [225] NAPOLI, G., PAURA, M., VELA, T., SCHINO, A. Di COLOURING TITANIUM ALLOYS BY ANODIC OXIDATION. *METALURGIJA* . 2018. Vol. 57, p. 1–2.
- [226] LIU, Z.J., ZHONG, X., WALTON, J., THOMPSON, G.E. Anodic Film Growth of Titanium Oxide Using the 3-Electrode Electrochemical Technique: Effects of Oxygen Evolution and Morphological Characterizations. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2016. Vol. 163, No. 3, p. E75–E82. Dostupné z: <<http://jes.ecsdl.org/lookup/doi/10.1149/2.0181603jes>>.
- [227] ČSN 67 3067 (673067) *N Označování a hodnocení barevných odstínů nátěrů*. Praha: Český normalizační institut, 1994.
- [228] RAL Color Chart | www.RALcolor.com. [online]. [cit. 2018-03-16]. Dostupné z: <<http://www.ralcolor.com/>>.
- [229] DIAMANTI, M. V., CURTO, B. DEL, MASCONALE, V., PASSARO, C., PEDEFERRI, M.P. Anodic coloring of titanium and its alloy for jewels production. *Color Research and Application* . 2012. Vol. 37, No. 5, p. 384–390.
- [230] LIU, Z., LIU, X., DONATUS, U., THOMPSON, G.E., SKELDON, P. Corrosion Behaviour of the Anodic Oxide Film on Commercially Pure Titanium NaCl Environment. *Int. J. Electrochem. Sci* [online]. 2014. Vol. 9, p. 3558–3573. Dostupné z:

<www.electrochemsci.org>.

- [231] IPAKTCHI, K., KOLNIK, A., MESSINA, M., BANEGAS, R., LIVERMORE, M., et al.
Current surgical instrument labeling techniques may increase the risk of unintentionally retained foreign objects: A hypothesis. *Patient Safety Surgery* . 2013. Vol. 7, No. 1.

SEZNAM VLASTNÍCH PUBLIKACÍ

1. HLINKA J., LASEK S., DRÁPALA J. Hodnocení korozních vlastností vybraných typů kovových biomateriálů. *Hutnické listy*. Ocelot, 2015, ISSN 0018-8069.
2. KOSTIAL P., SPICKA I., JANCIKOVA Z., VALICEK J., HARNICAROVA M., HLINKA J. Experimental Thermal Analysis of Solid Materials. *Measurement Science Review*. Versita, 2014, ISSN 1335-8871.
3. LASEK S., SZURMAN I., HLINKA J. Testing and Evaluation of NiTiMe (Me=Co,Cu,Hf,Nb,Zr) Alloys Resistance to Pitting Corrosion. *Hutnické listy*. Ocelot, 2011, ISSN 0018-8069.
4. HLINKA J., LASEK S. Corrosion and biological properties of chosen biomaterials. *Den Doktorandů*. Ostrava : VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2014. ISBN 978-80-248-3635-5.
5. HLINKA J., LASEK S. Corrosion properties of titanium alloys and their surface treatments. *Den Doktorandů*. Ostrava : VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2015.
6. HLINKA J., LASEK S., BRANZOVSKEJ J. Corrosion properties of nitinol wires used for stents manufacturing. *Víceúrovňový design pokročilých materiálů*. 2015, VUT- Brč.
7. HLINKA J., LASEK S. Surface treatment of titanium for specific corrosion properties. *Víceúrovňový desing pokročilých materiálů*. 2016, VUT Brč.
8. HLINKA J., LASEK S., KVICALA M. Corrosion Properties of Porous Titanium Sintered with Sodium Chloride Particles. *METAL2015*. Brno : Tanger , 2015. ISBN 978-80-87294-62-8.
9. HLINKA J., LASEK S. Corrosion properties of chosen biomaterials used for implants and medical devices. *International Students Day of Metallurgy*. Aachen : RWTH Aachen, 2015.
10. HLINKA J., LASEK S. Structure and corrosion properties of electrochemically deposited layers on surface of 1.4301 (AISI 304) steel for medical applications. *METAL 2016*. Brno : Tanger, 2016.

11. HLINKA J., LASEK S. Evaluation of stainless steels and titanium alloys used medicine. *International Students Day of Metallurgy*. Ostrava : VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2016. ISBN 978-80-248-3913-4.
12. HLINKA J., LASEK S., FAISAL N. Corrosion properties of anodized titanium. *Acta Metallurgica Slovaca*. Technická Univerzita v Kosiciach, 2017, ISSN: 1335-1532.
13. HLINKA, J., LASEK, S., FAISAL, N., SIOSTRZONEK, R. Characterization of hydroxyapatite layer on AISI 316L stainless steel. METAL 2017, Tanger, Brč.
14. HLINKA, J., LASEK, S., BRANZOVSKEJ, J. Potentiodynamic Polarization and Electrochemical Impedance Spectroscopy Used for Prediction of Nitinol Stent's Lifetime. Key Engineering Materials [online]. 2017. Vol. 741, s. 50–56. Dostupné z: <http://www.scientific.net/KEM.741.50>, ISBN: 9783035711271.

ÚČAST NA PROJEKTECH

- | | |
|--------------|--|
| SP2014/62 | Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství; |
| SP2014/73 | Počítačové modelování a experimentální validace strukturní stability kovových materiálů; |
| SP2015/102 | Rozvoj metodiky zkoušení korozních vlastností materiálů; |
| SP2015/70 | Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství; |
| SP2016/111 | Studium vztahů mezi strukturními parametry a vlastnostmi pokročilých materiálů; |
| SP2016/103 | Specifický výzkum v metalurgickém, materiálovém a procesním inženýrství; |
| SP2018/70 | Studium souvislostí mezi technologií výroby a zpracováním pokročilých materiálů, jejich strukturními parametry a užitnými vlastnostmi; |
| IRP/2018/197 | Inovace předmětu „povrchové Inženýrství“-příprava praktických cvičení; |
| TJ01000404 | Progresivní úpravy titanových implantátů za účelem zvýšení jejich bioaktivity. |

SEZNAM TABULEK

Tabulka 4.1 Mechanické vlastnosti vybraných kobaltových slitin (převzato z [45,49] a upraveno)	16
Tabulka 4.2 Mechanické vlastnosti vybraných titanových slitin (převzato z [62,63] a upraveno)	20
Tabulka 6.1 Kovy dle hodnoty jejich EMS (převzato z [76] a upraveno).....	26
Tabulka 8.1 Chemická kompozice dle [120] připravených korozních roztoků	56
Tabulka 8.2 Hodnocení indexu lýzy buněk (převzato z [147]).....	60
Tabulka 8.3 Hodnocení indexu odbarvení buněk (převzato z [147]).....	60
Tabulka 8.4 Vyhodnocení stupně cytotoxicity (převzato z [147]).....	61
Tabulka 9.1 Značení vzorků a hmotnostní zlomek pórotvorné látky.....	62
Tabulka 9.2 Korozní vlastnosti vzorků 1-3 zjištěné Taffelovou a Sternovou metodou.....	64
Tabulka 9.3 Hodnoty potenciálu průrazu a repasivace	65
Tabulka 9.4 Chemické složení získané semikvantitativní EDX analýzou z míst vyznačených v obrázku 9.4 B.....	65
Tabulka 10.1 Obsah legujících prvků ve studované oceli 1.4301	69
Tabulka 10.2 Značení vzorků a ředění testovacích roztoků	69
Tabulka 10.3 Základní korozní parametry pasivovaných a nepasivovaných vzorků	71
Tabulka 10.4 Hodnoty charakteristických potenciálů průrazu a repasivace	72
Tabulka 10.5 Výsledky EDX analýzy oblastí z obrázku 10.6	73
Tabulka 10.6 Chemické složení oceli 1.4404 (ISI 316 L)	75
Tabulka 10.7 Značení vzorků a procesy jejich další úpravy	75
Tabulka 10.8 Hodnoty korozních parametrů vzorků s rozdílným zpracováním povrchu.....	77
Tabulka 10.9 Potenciály průrazu pro vzorky 1-3	78
Tabulka 10.10 Indexy drsnosti povrchu měřené kontaktní metodou	79
Tabulka 10.11 Průměrné hodnoty kontaktního úhlu smáčení pro jednotlivé vzorky	79
Tabulka 10.12 Hodnoty odtrhového napětí a charakter místa deadheze zkušební panenky....	80

Tabulka 10.13 Hodnoty jednotlivých prvků ekvivalentního okruhu	82
Tabulka 11.1 Chemické složení studovaného materiálu dle ASTM F 2063	85
Tabulka 11.2 Mechanické vlastnosti testovaného materiálu dle materiálového listu	85
Tabulka 11.3 Značení a zpracování testovaných vzorků	86
Tabulka 11.4 Hodnoty parametrů jednotlivých prvků z ekvivalentního obvodu.....	87
Tabulka 11.5 Hodnoty základních korozních parametrů vypočtené Taffelovou a Sternovou metodou	88
Tabulka 11.6 Hodnoty charakteristických potenciálů průrazu a repasivace	89
Tabulka 11.7 Hmotnost Ni^{2+} iontů uvolněných při korozním napadení	90
Tabulka 11.8 Výsledky EDX analýzy oblasti vyznačené na obrázku 11.5 (B)	91
Tabulka 12.1 Značení a parametry zpracování vzorků	95
Tabulka 12.2 Výsledky obrazové analýzy anodizovaných vzorků při různém napětí.....	95
Tabulka 12.3 Hodnoty potenciálu otevřeného okruhu měřené v pravidelných intervalech.....	97
Tabulka 12.4 Hodnoty základních korozních parametrů obou sad vzorků vypočtené Taffelovou a Sternovou metodou	101
Tabulka 12.5 Hodnoty indentační tvrdosti H_{IT} a indentačního modulu pružnosti E_{IT}	105
Tabulka 12.6 Hodnoty úhlu smáčení povrchů upravených vzorků měřené metodami "Drop Snake" a "LB-ADSA"	106
Tabulka 12.7 Značení a parametry anodizace vzorků.....	113
Tabulka 12.8 Průměrné hodnoty tloušťky anodické vrstvy v závislosti na délce anodizování	114
Tabulka 12.9 Značení a zpracování vzorku	117
Tabulka 12.10 Průměrné chemické složení anodizovaných povrchů získané semikvantitativní EDX analýzou.....	117
Tabulka 12.11 Zastoupení fází v analyzovaném vzorku.....	119
Tabulka 12.12 Značení a zpracování vzorků pro odtrhovou zkoušku	121
Tabulka 12.13 Hodnoty odtrhového napětí σ_0 a charakter plochy deadheze	122

Tabulka 12.14 Značení a zpracování vzorků pro biologické zkoušky	124
Tabulka 12.15 Výsledky zkoušky cytotoxicity kontaktní metodou	124
Tabulka 12.16 Průměrný počet jednotek bakterií kmenu <i>Escherichia coli</i> tvořících kolonie v roztoku naneseném na vzorek a v otisku na agaru po kultivaci	126
Tabulka 13.1 Značení a zpracování vzorků	129
Tabulka 13.2 Hodnocení barvy vzorků porovnávací metodou dle normy CSN 673067 a stupnice RAL	130
Tabulka 13.3 Hodnoty základních korozních parametrů obou sad vzorků vypočtené Taffelovou a Sternovou metodou	131

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 3.1 Nitrooční čočky z PMMA (převzato z [13] a upraveno)	6
Obrázek 4.1 Vybrané hořčíkové slitiny a jejich meze kluzu (převzato z [40] a upraveno)	13
Obrázek 6.1 Obecná závislost rychlosti koroze pasivovatelných kovů na elektrodovém potenciálu	27
Obrázek 6.2 Pourbaixův (E-pH) diagram s vyznačenými regiony pro dané tělní tekutiny (vytvořeno dle [78] a upraveno)	28
Obrázek 6.3 Limitní toxická koncentrace vybraných prvků a rozpustnost jejich korozních produktů (částečně převzato z [79,80] a upraveno)	29
Obrázek 6.4 Ilustrace galvanické koroze materiálu s obsahem Ni při jeho styku s ušlechtilejším kovem nebo slitinou	31
Obrázek 6.5 Ilustrace rozvoje trhliny při korozním praskání	32
Obrázek 6.6 Závislost obsahu chromu na vzdálenosti od hranice zrna při špatně zvolených parametrech žíhání (převzato z [84] a upraveno)	33
Obrázek 6.7 (A) Princip vzniku důlkové koroze na povrchu korozivzdorné oceli (částečně převzato z [88] a upraveno), (B) Projev bodové koroze na drátku z NiTi slitiny	35
Obrázek 6.8 Princip štěrbinové koroze a její znázornění u zubního implantátu (částečně převzato a vytvořeno dle [92,93])	36
Obrázek 7.1 Povrch Ti substrátu po 90 minutách exponovaného v roztoku H ₂ O ₂ , (převzato z [106] a upraveno)	42
Obrázek 7.2 Povrch Ti substrátu po leptání ve směsi HF a HNO ₃ s o vysokým počtem korozních bodů a důlků (převzato z [107] a upraveno)	42
Obrázek 8.1 Princip odtrhového testu adheze (převzato z [118] a upraveno)	47
Obrázek 8.2 Schematické zapojení korozní cely	49
Obrázek 8.3 Schéma Taffelovy extrapolace (vytvořeno dle [122])	50
Obrázek 8.4 Metody pro určení potenciálu průrazu (A) při $I_k 5 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, (B) průsečíkovou metodou (převzato z [125] a upraveno)	51

Obrázek 8.5 Metody pro určení potenciálu repasivace (A) při $I_k 2 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, (B) průsečíkovou metodou (převzato z [125] a upraveno).....	51
Obrázek 8.6 Ilustrace 3D průběhu křivky celkové impedance a její transformace do 2D grafů (převzato z [132] a upraveno)	53
Obrázek 8.7 Ilustrativní Nyquistův diagram s vyznačením řídicích procesů (převzato z [133] a upraveno)	54
Obrázek 8.8 Základní prvky ekvivalentního okruhu.....	55
Obrázek 8.9 Gouyův-Chapmanův model dvojvrstvy na povrchu kovového biomateriálu (převzato z [136] a upraveno)	56
Obrázek 9.1 Makroskopické snímky studovaných vzorků s A) 0 hm. % sacharózy, B) 8 hm. % sacharózy, C) 25 hm. % sacharózy	63
Obrázek 9.2 Polarizační křivky pro vzorky 1, 2 a 3 s vyznačenou proudovou hustotou odpovídající potenciálu průrazu a repasivace	64
Obrázek 9.3 Grafické znázornění hodnot: A) korozního potenciálu (dle Taffela) a B) polarizačního odporu pro vzorky 1-3.....	65
Obrázek 9.4 Korozní důlky sledované A) optickou a B) elektronovou mikroskopií s vyznačenými místy EDX analýzy v návaznosti na tabulku 9.4.....	66
Obrázek 10.1 Mikrostruktura studované oceli 1.4301	69
Obrázek 10.2 Polarizační křivky pasivovaného a nepasivovaného vzorku v roztoku s ředěním 1:10	70
Obrázek 10.3 Polarizační křivky pasivovaného a nepasivovaného vzorku v roztoku s ředěním 1:100	70
Obrázek 10.4 Polarizační křivky pasivovaného a nepasivovaného vzorku v roztoku s ředěním 1:1000	71
Obrázek 10.5 Grafické znázornění (A) korozního potenciálu a (B) polarizačního odporu pasivovaných a nepasivovaných vzorků v závislosti na ředění roztoku.....	72
Obrázek 10.6 (A) pasivovaný povrch vzorku po provedení korozních zkoušek, (B) detail korozního důlku a jeho okolí s vyznačenými oblastmi EDX analýzy	73
Obrázek 10.7 Povrch vzorku (A) v dodaném stavu, (B) po anodizaci 10V/600s	76

Obrázek 10.8 Povrchy (A) vzorku 1 po přímé syntéze částic, (B) vzorku 3 po anodizaci, přímé syntéze a tepelném zpracování.....	77
Obrázek 10.9 Polarizační křivky vzorků 1-3	78
Obrázek 10.10 Grafické znázornění hodnot korozního potenciálu a (B) polarizačního odporu	79
Obrázek 10.11 Charakteristický tvar kapek na povrchu (A) referenčního vzorku, (B) vzorku 1, (C) vzorku 2 a (D) vzorku 3	80
Obrázek 10.12 (A) průběh křivek impedance a (B) ekvivalentní elektr. okruh pro „fitting“ (A) průběh křivek impedance a (B) ekvivalentní elektr. okruh pro „fitting“	81
Obrázek 10.13 Grafické znázornění hodnot EIS analýzy pro sledované vzorky opatřené vrstvou částic	82
Obrázek 10.14 Mikrostruktura oceli 1.4404 (AISI 316L)	83
Obrázek 11.1 (A) závislost imaginární složky impedance na reálné, (B) ekvivalentní okruh použitý pro "fitting" hodnot	87
Obrázek 11.2 Grafické znázornění (A) měrného odporu a (B) měrné kapacity povrchu	87
Obrázek 11.3 Grafické znázornění (A) korozního potenciálu dle Taffela a (B) měrného polarizačního odporu dle Taffela	89
Obrázek 11.4 Hmotnost Ni^{2+} iontů uvolněných při korozním napadení (z tabulky 11.7)	90
Obrázek 11.5 Povrch NiTi drátků po korozi, (A) široký a relativně členitý korozní důlek na povrchu vzorku 2 s místem EDX analýzy, (B) korozní důlky v oxidické vrstvě na povrchu vzorku 4 a detail mikrotrhlin	91
Obrázek 12.1 Princip anodizace titanového substrátu v roztoku obsahující fluoridové ionty (vytvořeno na základě [186])	93
Obrázek 12.2 Grafické znázornění výsledků obrazové analýzy povrchu anodizovaných vzorků	96
Obrázek 12.3 Charakter povrchu (F) před anodizací a po anodizaci při napětí (A) 20V, (B) 40V, (C) 60V, (D) 80V a (E) 100V	96
Obrázek 12.4 Grafické znázornění průběhu potenciálu otevřeného okruhu v čase pro (A) sadu vzorků A, (B) sadu vzorků B	98

Obrázek 12.5 Ekvivalentní okruh pro anodizovanou vrstvu tvořenou kompaktní vrstvou a vrstvou trubiček TiO_2	98
Obrázek 12.6 Časová závislost hodnot (A) kapacitance C1 pro sadu vzorků A, (B) kapacitance C1 pro sadu vzorků B, (C) kapacitance C2 pro sadu vzorků A, (D) kapacitance C2 pro sadu vzorků B	99
Obrázek 12.7 Časová závislost hodnot (A) rezistance R2 pro sadu vzorků A, (B) rezistance R2 pro sadu vzorků B, (C) Warburgovy impedance pro sadu vzorků A, (D) Warburgovy impedance pro sadu vzorků B, (E) rezistance R2 pro vzorek A6, (F) kapacitance CPE prvku pro vzorek A6	100
Obrázek 12.8 Polarizační křivky pro (A) sadu vzorků A bez TZ, (B) sadu vzorků B s tepelným zpracováním	102
Obrázek 12.9 Grafické znázornění hodnot (A) korozního potenciálu a (B) polarizačního odporu z tabulky 12.4 pro obě sady vzorků	103
Obrázek 12.10 Ukázka průběhu křivek nanoindentace pro (A) vzorek A3, (B) vzorek B3 s vyznačenými úseky zatěžování (červěně), výdrže (zeleně) a odtížení (modře)	104
Obrázek 12.11 Grafické znázornění hodnot (A) indentační tvrdosti, (B) indentačního modulu pružnosti, pro všechny vzorky z tabulky 12.5	105
Obrázek 12.12 Tvar a charakter kapek na vzorku (A) A1, (B) B1, (C) A2, (D) B2, (E) A3, (F) B3, (G) A4, (H) B4, (I) A5, (J) B5.....	107
Obrázek 12.13 Kapka na povrchu referenčního vzorku A6.....	108
Obrázek 12.14 Závislost kontaktního úhlu vodní kapky na napětí anodizace pro vzorky ze sady A (bez tepelného zpracování) a sady B (s tepelným zpracováním).....	108
Obrázek 12.15 Graf závislosti tloušťky anodické vrstvy na době anodizace pro napětí 15 V a 60 V.....	114
Obrázek 12.16 Fotky anodický vrstev pořízené v příčných řezech vzorky (A) C1, (B) C2, (C) C3, (D) C4, (E) C5, (F) C6, (G) D1, (H) D2, (I) D3, (J) D4, (K) D5, (L) D6 ..	115
Obrázek 12.17 Závislost hustoty proteklého náboje na délce anodizace pro vzorek C6 a napětí 15 V.....	116
Obrázek 12.18 Ukázka jedné z oblastí provedení EDX analýzy	118
Obrázek 12.19 Difraktogram pro vzorek D12TZ po tepelném zpracování	118

Obrázek 12.20 Mikrostruktura titanu komerční čistoty gradu 4 zaznamenaná (A) optickou mikroskopií, (B) skenovacím elektronovým mikroskopem.....	119
Obrázek 12.21 Charakter odtrhové plochy vzorků (A) ze sady 1 bez tepelného zpracování, (B) ze sady 2 s tepelným zpracováním	122
Obrázek 12.22 Zobrazení povrchu: (A) Vzorku „Negativní kontrola“, (B) Vzorku „Pozitivní kontrola“, (C) Vzorku se sady 1, (D) Vzorku ze sady 2, (E) Vzorku ze sady 3	125
Obrázek 12.23 Snímky povrchu po kultivaci agaru s obtisky vzorků (A) se sady 1, (B) ze sady 2, (C) ze sady 3	126
Obrázek 13.1 Závislost míry odrazivosti na vlnové délce daného elektromagnetického záření pro jednotlivé vzorky	130
Obrázek 13.2 Fotodokumentace barvy a vzhledu (A) vzorku 1 , (B) vzorku 2, (C) vzorku 3, (D) vzorku 4, (E) vzorku 5, (F) vzorku 6 (ref.)	131
Obrázek 13.3 Polarizační křivky pro vzorky zkoušené v izotonickém roztoku.....	132
Obrázek 13.4 Grafické znázornění hodnot korozního potenciálu a polarizačního odporu z tabulky 13.3.....	132

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, JEDNOTEK A SYMBOLŮ

°C	Jednotka teplota (Stupeň Celsia)
ASTM	Americkou společnost pro testování materiálů (<i>z angl. American Society for Testing Materials</i>)
BSE	Zpětně odražené elektrony (<i>z angl. Backscattered electrons</i>)
cfu	Jednotky tvořící kolonie (<i>z angl. Colony Forming Units</i>)
CPE	Konstantní fázový element (<i>z angl. Constant Phase Element</i>)
CVD	Chemická depozice z plynné fáze (<i>z angl. Chemical Vapor Deposition</i>)
E _{cor}	Korozní potenciál (<i>z angl. Corrosion Potential</i>)
EDX	Energiove disperzní analýza (<i>z angl. Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
EIS	Elektrochemická impedanční spektroskopie (<i>z angl. Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>)
EMS	Elektromotorické napětí
E _{pr}	Potenciál průrazu
E _{rep}	Potenciál repasivace
F	Síla
g	Jednotka hmotnosti (Gram)
HA	Hydroxyapatit
hm. %	Hmotnostní procenta
HV	Tvrdost dle Vickerse (<i>z angl. Vickers hardness</i>)
I _k	Korozní proud
J _k	Hustota korozního proudu
LB-ADSA	Analýza asymetrického tvaru kapky (<i>z angl. Low Bond Asymmetric Drop Shape Analysis</i>)
m	Jednotka délky (Metr)
M	Jednotka látkového množství (Mol)
MAO	Oxidace mikro výbojem (<i>z angl. Micro Arch Oxidation</i>)
min	Minuta (časový úsek)
mol %	Molární procenta
NM	Nepočitatelné množství
OCP	Potenciál otevřeného okruhu (<i>z angl. Open Circuit Potential</i>)
Pa	Jednotka tlaku (Pascal)
pH	Záporný dekadický logaritmus koncentrace (aktivity) hydroxonie (<i>z angl. Potential of Hydrogen</i>)
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze (<i>z angl. Physical Vapor Deposition</i>)

Ra	Aritmetická drsnost (<i>z angl. Average Roughness</i>)
Rm	Mez pevnosti
Rp	Mez kluzu
Rz	Průměrná maximální výška peaků drsnosti (<i>z angl. Maximal Roughness</i>)
SE	Sekundární elektrony (<i>z angl. Secondary Electrons</i>)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie (<i>z angl. Scanning Electron Microscop</i>)
SHE	Standardní vodíková elektroda (<i>z angl. Standard Hydrogen Electrode</i>)
USD	Americký dolar (<i>z angl. United States Dollar</i>)
V	Jednotka elektrického napětí (Volt)
v_k	Rychlost koroze
z	Valence prvku
Z	Impedance
Z'	Reálná složka impedance
Z''	Imaginární složka impedance
ρ	Hustota látky
σ_o	Odtřhové napětí
Ω	Jednotka odporu (Ohm)